Über einige neue Aziridinverbindungen und Polyampholyte

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hans-Alfred Langisch
aus Bad Blankenburg

Berlin 1970

Über einige neue Aziridinverbindungen und Polyampholyte

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hans-Alfred Langisch
aus Bad Blankenburg

Berlin 1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof.Dr.G.Manecke

2. Gutachter: Prof.Dr.W.Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 21.Dezember 1970

Tag der Promotion:

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof.Dr.G.Manecke am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. G. Manecke für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit, für viele wertvolle Anregungen und für die mir zur Verfügung gestellten Mittel.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. P.Gergs für viele Ratschläge und seine ständige Hilfsbereitschaft.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546513_0056

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

A. Einleitung und Aufgabenstellung 1

B. Allgemeiner Teil

1. Synthese eines einheitlich aufgebauten amphoteren Ionenaustauscherharzes aus carbocyclischen Aziridinocarbonsäureestern 7

1.1. Darstellung der monomeren Aziridinoverbindungen 7

1.1.1. Synthese der Vernetzersubstanz 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäure-dimethylester 8

1.1.2. Versuche zur Darstellung monofunktioneller Aziridino-cyclohexan-carbonsäureester 10

1.2. Polymerisationsverhalten des 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäure-dimethylesters 11

1.3. Vernetzende Copolymerisation von 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäure-dimethylester mit 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäure-dimethylester 15

1.4. Verseifung der in 1.3. beschriebenen Copolymerisate 16

2. Untersuchung des dargestellten amphoteren Ionenaustauscherharzes 17

2.1. Reinigung und Wassergehalt der verseiften Harze 18

2.2. Charakterisierung des Austauscherharzes 19

2.3. Aufnahmegeschwindigkeit von Metallionen durch das Harz 22

2.4. pH-Abhängigkeit des Schüttvolumens 25

2.5. Ionenbindungsvermögen des Harzes in Abhängigkeit vom pH-Wert der Metallsalzlösungen 27

2.6. Diskussion der Ergebnisse 30

3. Die Reaktion von 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester mit Aziridin und Strukturaufklärung des Reaktionsproduktes 36

3.1. Versuche zum Beweis der Pyrrolidinstruktur des Reaktionsproduktes aus 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester und Aziridin 42

3.1.1. Auswertung der Befunde aus den NMR-Spektren 42

3.1.2. Darstellung von strukturähnlichen Verbindungen zu NMR-Vergleichszwecken 43

3.1.2.1. Synthese von N-Methyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester 44

3.1.2.2. Versuche zur Darstellung von N-(ß-Amino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester 45

3.1.2.3. Darstellung von N-(ß-Dimethylamino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester 46

3.1.2.4. Darstellung von N-Allyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester und anschließende Umsetzung mit Aziridin 48

3.1.2.5. Reaktion von N-(ß-Brom-äthyl)-phthalimid mit Aziridin 49

3.1.3 Versuche zur Darstellung von N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester 50

3.1.3.1. Reaktion von 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester mit N-(ß-Amino-äthyl)-aziridin 50

3.1.3.2. Versuche zur Anlagerung von Aziridin an N-Vinyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester 51

3.1.3.3. Versuche zur Darstellung von N-(ß-Halogen-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester 53

3.1.3.4. Aziridinringbildung an N-[ß-(ß'-Bromäthyl)-amino-äthyl]-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester 55

3.2. Über den Mechanismus der Reaktion von 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester mit Aziridin 57

3.3. Unterschiedliches Reaktionsverhalten von 2.5-Dibrom- bzw. 2.5-Dichlor-adipinsäure-diäthylester mit Aziridin 58

3.4. Umsetzung von 2.6-Dibrom-pimelinsäure- und 2.7-Dibrom-korksäure-diäthylester mit Aziridin 59

C. Experimenteller Teil 61

D. Zusammenfassung 76

E. Verzeichnis der Literaturstellen 84

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Der Anwendungsbereich von Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis erfuhr eine wesentliche Erweiterung, als vor etwa zwei Jahrzehnten erstmals Austauscherharze synthetisiert wurden, deren funktionelle Gruppen zur Komplexbildung mit Kationen befähigt sind. Diese Harze, meist potentielle Chelatbildner, zeichnen sich gegenüber den bekannten monofunktionellen Kationenaustauschern dadurch aus, daß sie Komplexe bilden und oftmals selektives Ionenbindungsvermögen aufweisen. Eine wichtige Klasse dieser neuen Ionenaustauscher bilden die Polyampholytharze vom Aminophosphonsäure- und Aminocarbonsäure-Typ (1,2,3,4,5) deren selektives Ionenbindungsvermögen darauf beruht, daß die Stabilität der gebildeten Ionenkomplexe pH-abhängig ist. Die bisherigen Untersuchungen ergaben, daß die Komplexstabilität im sauren Bereich für die untersuchten mehrwertigen Kationen mit fallendem pH-Wert abnimmt. Daraus ergibt sich neben der möglichen Kationentrennung auf chromatographischem Wege, z.B. durch Variation des pH-Wertes des Elutionsmittels, eine weitere Trennmöglichkeit, nämlich selektive Aufnahme nur bestimmter Ionenarten vom Harz bei genau eingestellten pH-Werten (6). In neuerer Zeit werden umfangreiche Studien über die Anwendbarkeit von Polyampholytharzen speziell vom Aminocarbonsäuretyp in der analytischen Chemie durchgeführt (7,8).

Polyampholytharze vom Aminocarbonsäuretyp sind auch für diese Arbeit von besonderem Interesse. Je nach Art der Synthese unterscheidet man Aminocarbonsäureharze auf Kondensations- oder Polymerisationsbasis.

Kondensationsharze gewann man durch Polykondensation geeigneter monomerer Chelatbildner, wie z.B. Anthranilsäure (9), Anthranilsäure-N.N'-diessigsäure oder m-Phenylendiamin-N.N'-tetraessigsäure (10), mit Formaldehyd, teilweise unter Verwendung besonders leicht kondensierbarer Zusätze, wie Phenol oder Resorcin.

Die Polymerisationsharze mit α-Aminocarbonsäuregruppen wurden dagegen in der Regel durch nachträgliche Einführung der funk-

tionellen Gruppen in ein bereits vernetztes Hochpolymeres erhalten. Durch Umsetzung mit Acetamidomalonsäureester (11) wurde z.B. aus vernetztem, chlormethyliertem Polystyrol, nach anschließender Verseifung und Decarboxylierung, ein Harz mit Phenylalaningruppierung hergestellt. Erst in neuester Zeit wurde in der Literatur auch über die Darstellung amphoterer Ionenaustauscher vom Aminocarbonsäure-Typ durch Polymerisation geeigneter monomerer Verbindungen berichtet (12), die hauptsächlich durch Umsetzung von Aminosäuren mit Vinylbenzylchlorid gewonnen wurden. Erwähnt sei das "Dowex Chelating Resin A-1", das Iminodiessigsäuregruppierungen auf Styrol-Divinylbenzol-Basis enthält und aus den entsprechenden Monomeren synthetisiert wurde.

Alle diese neuen Polyampholytharze adsorbieren bevorzugt zweiwertige Ionen der Übergangselemente und Erdalkalimetalle. Sie verhalten sich demnach, trotz einiger grundlegender Unterschiede, bezüglich ihres Ionenbindungsvermögens wie die niedermolekularen Polyaminopolycarbonsäuren vom Äthylendiamintetraessigsäuretyp , die von G.SCHWARZENBACH (13) in die Komplexometrie eingeführt wurden. Während die funktionellen Gruppen der Komplexone frei beweglich sind, sich deshalb leicht in die für die Komplexbildung günstigste Lage bringen lassen, sind die Stickstoffatome des Harzes meist mit einer relativ starren Matrix fest verbunden. Besonders für die Ausbildung von Chelatkomplexen mit mehreren Chelatringen kann die Anordnung der Aminosäuregruppierungen im Harz sterisch ungünstig sein. Auswirkungen auf die Komplexstabilität können außerdem die Veränderungen der Basizität der Stickstoffatome, durch den Einfluß verschiedener Substituenten (14) am Stickstoff und den jeweils benachbarten Kohlenstoffatomen, ausüben. Auf die Substitution der Aminogruppen bei der Darstellung von Formaldehyd-Kondensationsharzen aus Monomeren mit primären oder sekundären Aminogruppierungen wiesen J.R.PARRISH (15) und J.R.MILLAR (16) hin. Als weiteres Beispiel sei die Umsetzung von chlormethyliertem Polystyrol mit Aminosäuren genannt, bei der Quarternierungen am Stickstoff auftreten können (17).

Die Folge derartiger Nebenreaktionen kann eine Verminderung der Austauschkapazität sein. In der Tat zeigen viele untersuchte Kondensationsharze (10,18) die geringen Austauschkapazitäten von 0.5 bis 2.5 mÄquiv/g, die den theoretischen Kapazitäten nicht entsprechen. Bei den Polymerisationsharzen, die durch Umsetzung an Hochpolymeren gewonnen wurden, lassen sich ebenfalls verminderte Kapazitäten feststellen (1,19,20), was teilweise auch auf unvollständigen Umsatz der Reaktionskomponenten zurückzuführen ist.

Die genannten Nebenreaktionen, die prinzipiell bei allen bisherigen Herstellungsverfahren von Aminocarbonsäureharzen auftreten können, verursachen also häufig die Bildung von unerwünschten austauschaktiven Gruppen (21), was zur Folge hat, daß die Harze sehr uneinheitlich aufgebaut sind. Einheitlich aufgebaute Ionenaustauscherharze lassen sich jedoch aus entsprechenden polymerisationsfähigen Monomeren darstellen. In Frage kommen besonders Aziridin-N-alkylcarbonsäureester. Nach Polymerisation mit entsprechenden Vernetzern und Verseifung der Estergruppen liegen im Harz dann saure Carbonsäuregruppen und schwach basische, tertiäre Aminogruppen vor, welche die Bildung von Chelatkomplexen mit 5- oder 6-gliedrigen Ringen ermöglichen. Nach G.SCHWARZENBACH (22) und A.E.MARTELL (23) sind derartige Chelatkomplexe besonders stabil.

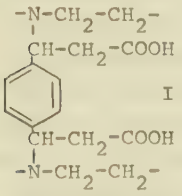
Es gelang G.MANECKE, H.HELLER und A.GROHMANN (3,5) amphotere Ionenaustauscherharze durch Copolymerisation von Aziridinoalkylcarbonsäureestern mit bi- oder trifunktionellen Aziridinoverbindungen zu synthetisieren. Sie verwendeten als Monomere Aziridinoessig-, -butter- und bernsteinsäureester, als Vernetzer Bis-(ß-aziridinoäthyl)-benzol, 2.4.6-Tris-aziridinotriazin und Bis-aziridinomethyl-piperazin. Da den Vernetzersubstanzen gemeinsam war, daß ihnen Carbonsäureestergruppen fehlten, mußten die entstandenen Harze einen überwiegend basichen Charakter besitzen, der mit wachsender Vernetzung noch anstieg. Die Vernetzung mit den genannten Bisaziridino-Verbindungen bewirkte auch, daß der Aufbau der Harze nicht mehr völlig einheitlich war. Um diesen Harzen einen streng einheitlichen Aufbau zu geben, mußten Vernetzersubstanzen dargestellt

werden, die als funktionelle Gruppen Aziridino-alkylcarbonsäureester-Gruppierungen enthalten, Verbindungen also, die neben zwei Aziridino-Gruppen auch zwei Carbonsäureester-Gruppen aufweisen.

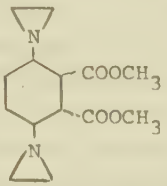
Für die Synthese von Bis-aziridino-dicarbonsäureestern boten sich zwei Möglichkeiten an:

1. Die Umsetzung von Aziridin mit zweifach ungesättigten Dicarbonsäureestern.
2. Die Umsetzung von Aziridin mit α.α'-Dihalogendicarbonsäureestern.

Nach der ersten der beiden Methoden stellten G.MANECKE und P.GERGS (24) 1.4- bzw. 1.3-Bis-[1-aziridino-2-methoxycarbonyl-äthyl]-benzol her, indem sie p- und m-Phenylendiacrylsäuredimethylester mit Aziridin behandelten. Beide Bis-aziridinoverbindungen stellen neuartige Vernetzersubstanzen dar, da sie sich gut mit Aziridino-essig- bzw. propionsäuremethylester copolymerisieren lassen und so brauchbare amphotere Austauscherharze liefern. Obwohl der im Vernetzer enthaltene aromatische Ring einen günstigen Einfluß auf die mechanische Stabilität der Harze ausübt, vermindert er naturgemäß die theoretisch erreichbaren Austauschkapazitäten. Die Benzolkerne haben, wie das beistehende Formelbild I zeigt, nur kettenbindende Funktionen:



I



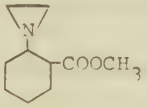
II

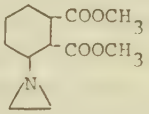
Es erhob sich die Frage, ob durch die Vernetzung mit Verbindungen des Typs II (3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester) die gleichen mechanischen Stabilitäten erreicht werden können und wie die Austauschvorgänge durch diesen Vernetzer beeinflußt werden.

Aufgabenstellung

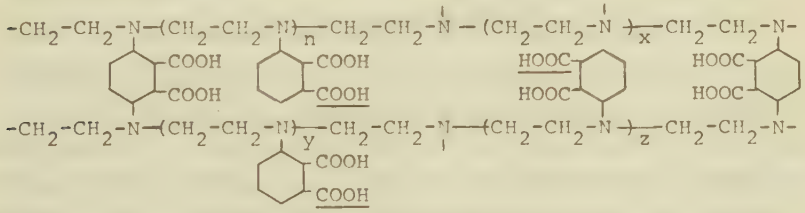
Es sollte ein Ziel dieser Arbeit sein, das bereits früher von uns dargestellte Cyclohexanderivat II (25) auf seine Vernetzereigenschaften hin zu untersuchen.

Um durch Copolymerisation eine einheitliche Struktur des Austauscherharzes zu gewährleisten, sollten Comonomere eingesetzt werden, die bei sonst gleicher Struktur nur einen Aziridinring enthalten. Solche monomeren Verbindungen wären z.B. der 2-Aziridino-cyclohexan-carbonsäuremethylester und der 3-Aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester.





Copolymerisiert man die letztgenannte monomere Verbindung mit 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester, müßte das entstehende Polyampholytharz nach der Hydrolyse der Estergruppen folgende Grundstruktur besitzen:

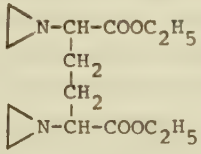


Die zusätzliche Carboxylgruppe würde zwar, setzt man die Vierzähnigkeit der Metall-Chelatkomplexe voraus, die maximale theoretische Austauschkapazität pro Gramm Harz erniedrigen, aber zu einer erhöhten Quellbarkeit des Copolymerisates beitragen. Ein solches Harz sollte geringere Schrumpfung bei der Metallaufnahme zeigen (79) als z.B. die von G.MANECKE und P.GERGS dargestellten Copolymerisate aus 1.3- bzw. 1.4-Bis-[1-aziridino-2-methoxycarbonyl-äthyl]-benzol und Aziridino-propionsäuremethylester und demnach leichter regenerierbar sein.

Die Eigenschaften des zu synthetisierenden Austauscherharzes

sollten mit denen bereits bekannter Harze, insbesondere mit den von G.MANECKE und P.GERGS hergestellten (26) verglichen werden.

2. Zu amphoteren Ionenaustauschern mit einheitlicher Struktur gelangt man auch, wenn aliphatische Bis-aziridino-Vernetzersubstanzen zur Copolymerisation mit Mono-aziridino-Verbindungen eingesetzt werden, die G.MANECKE und H.P.AURICH (24,27) z.B. durch Reaktion von 2.4-Dibrom-glutarsäurediäthylester und 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester mit Aziridin erhalten haben. Während das Umsetzungsprodukt des 2.4-Dibrom-glutarsäurediäthylesters, also der 2.4-Bis-aziridino-glutarsäurediäthylester gute Vernetzereigenschaften aufwies, zeigte das Umsetzungsprodukt aus 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester überraschender Weise keine Vernetzereigenschaften. Es schien deshalb fraglich, ob die zunächst angenommene Struktur der Verbindung III richtig ist.



III

Es war das Ziel dieser Arbeit, eine Aufklärung der Reaktion zwischen 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester und Aziridin und eine Strukturuntersuchung des Reaktionsproduktes durchzuführen. In diesem Zusammenhang sollte auch das Reaktionsverhalten mit Aziridin von 2.6-Dibrom-pimelinsäurediäthylester und 2.7-Dibrom-korksäurediäthylester als höhere Homologe der entsprechenden Adipinsäureverbindung untersucht werden.

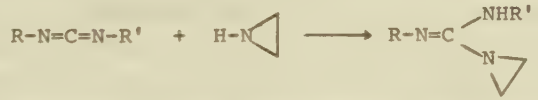
B. ALLGEMEINER TEIL

1. Synthese eines einheitlich aufgebauten amphoteren Ionenaustauscherharzes aus carbocyclischen Aziridinocarbonsäureestern

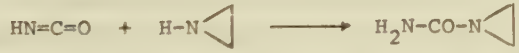
1.1. Darstellung der monomeren Aziridinoverbindungen

Die Anlagerungstendenz des Aziridins an Doppelbindungen ist schon sehr lange bekannt. So konnte S.GABRIEL (28) schon 1895 kurz nach der erstmaligen Synthese des Aziridins die Anlagerung dieser Verbindung an Phenylisocyanat unter Bildung von N-Phenyl-N.N'-äthylenharnstoff beobachten.

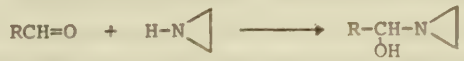
Als weitere Umsetzungen mit der C=N Gruppierung seien die Synthese von Guanidinen aus Carbodiimiden (29)



und die fast quantitative Reaktion mit Isocyansäure (30) genannt.

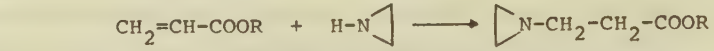


Reaktionen mit der C=O Bindung von Aldehyden, die zu den instabilen Aziridinocarbinolen führten, beschrieb erstmals H.BESTIAN (31).

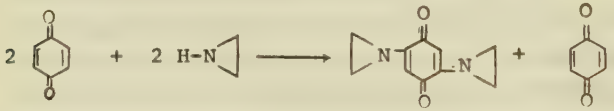


Sehr zahlreich sind die Reaktionen des Aziridins mit Verbindungen, die C=C Bindungen enthalten. So entsteht z.B. in fast theoretischer Ausbeute N-Acetyl-aziridin (32) durch Einleiten von Keten in wasserfreies Aziridin.

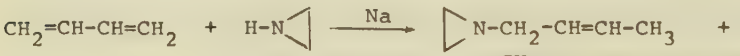
M.KISSMANN (33) beschrieb die Anlagerung von Aziridin an α.ß-ungesättigte Carbonsäureester unter Bildung von ausschließlich ß-Aziridinprodukten.



Erwähnt sei besonders die Reaktion des Aziridins mit Chinonen, die zu wichtigen cytostatisch wirksamen Verbindungen mit anticarcinogenen Eigenschaften führt (34).



Während diese genannten Anlagerungsreaktionen des Aziridins mit Verbindungen durchgeführt wurden, die aktivierte C=C Bindungen besitzen, beschreibt H.BESTIAN (35) erstmals die Umsetzung von 1.3-Butadien und Styrol mit Aziridin.



Diese Addition des Aziridins kann beim Butadien in 1.2- und 1.4-Stellung erfolgen, verläuft jedoch nur unter katalytischem Einfluß von Natrium. Unter gleichen Reaktionsbedingungen entstehen aus dem Styrol einheitlich ß-Additionsprodukte.

Es war zu erwarten, daß bei Cyclohexen-carbonsäuren der Aziridinring ebenfalls in ß-Stellung zur Carboxylgruppe an die C=C Bindung addiert werden würde. Zur Synthese neuer Monomere mit Aziridin sollten daher solche Cyclohexen-carbonsäureester und Cyclohexadien-dicarbonsäurediester eingesetzt werden.

1.1.1. Synthese der Vernetzersubstanz 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester

Als Ausgangsverbindung für eine Vernetzersubstanz mit zwei

Aziridingruppen und zwei Carbonsäureestergruppen am Cyclohexanring diente der $\Delta^{2.6}$-Cyclohexadien-dicarbonsäuredimethylester. Dieser Ester wurde aus Phthalsäure durch Reduktion, Isomerisierung und anschließender Veresterung mit Methanol dargestellt (25). Die zu erfolgende Reaktion des flüssigen Esters mit Aziridin wurde begünstigt durch die vollkommene gegenseitige Mischbarkeit.

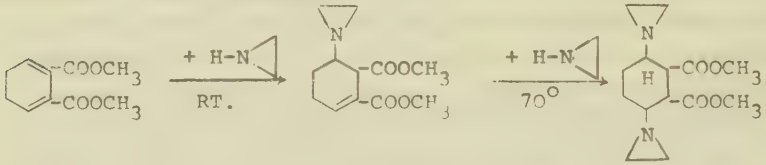
In verschiedenen Ansätzen wurde der Diester der $\Delta^{2.6}$-Cyclohexadien-dicarbonsäure mit einem Überschuß von Aziridin zusammengebracht. Es wurde stets unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet, um die Gefahr einer teilweisen Verseifung des Esters während der Reaktion mit Sicherheit auszuschließen. Aus diesem Grunde wurde auch das Aziridin vor der Umsetzung mit Calciumhydrid getrocknet (36).

Nach 3-tägigem Rühren bei Raumtemperatur konnten nach dem Abziehen überschüssigen Aziridins jeweils Fraktionen aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden, deren N-Gehalte die Schlußfolgerung zuließen, daß nur eine Doppelbindung abgesättigt worden war. Um zu untersuchen, ob bei erhöhter Temperatur weitere Reaktion mit Aziridin eintritt, wurden Mischungen von $\Delta^{2.6}$-Cyclohexadien-1.2-dicarbonsäuredimethylester und Aziridin während einer Reaktionszeit von 30 Stunden unter Rückfluß (75°C Badtemperatur) gekocht. Nach Aufarbeitung der Reaktionsprodukte enthielten die letzten Fraktionen des Destillats einen Stickstoffgehalt, der einer Anlagerung von Aziridin an beide Doppelbindungen entsprach (s. Abb. 1).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diese Ergebnisse, die sich bisher nur auf die Daten der Elementaranalyse stützten, durch spektroskopische Untersuchungen gesichert. Im IR- und NMR-Spektrum der Mono-aziridin-Verbindung (6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester) konnte unter anderem die C-C-Doppelbindung bei 900, 1450, 1630, 3000 cm^{-1} bzw. im Bereich zwischen 3 und 4 τ eindeutig nachgewiesen werden. In den Spektren der Bis-aziridino-Verbindung (3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester) war diese Doppelbindung nicht mehr auffindbar. Die Signale im NMR-Spektrum der letztgenannten Verbindung weisen dagegen

auf einen doppelt so hohen Aziridingehalt hin wie er im 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester gefunden wurde.

Somit kann festgestellt werden, daß der $\Delta^{2.6}$-Cyclohexadien-1.2-dicarbonsäuredimethylester bei Raumtemperatur nur 1 Mol Aziridin addiert. Erst bei Siedetemperatur des Aziridins wird auch die zweite Doppelbindung abgesättigt, was folgendes Schema veranschaulicht (Abb. 1) :



N-Werte (%)			
	ber.	5.86	10.01
	gef.	5.91	9.94

Abb. 1: Reaktion von $\Delta^{2.6}$-Cyclohexadien-1.2-dicarbonsäuredimethylester mit Aziridin und N-Gehalte (%) der Reaktionsprodukte.

1.1.2. Versuche zur Darstellung monofunktioneller Aziridinocyclohexan-carbonsäureester

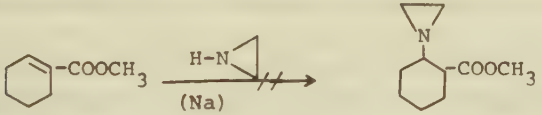
Um ein Austauscherharz mit einheitlichem Aufbau zu erhalten, sollte neben der bereits beschriebenen bifunktionellen Vernetzersubstanz auch ein monofunktionelles Monomeres mit ähnlichem Aufbau eingesetzt werden. Als Ausgangssubstanz sollte der 1-Cyclohexen-1-carbonsäuremethylester (37) dienen.

In verschiedenen Ansätzen wurde versucht, den Ester mit Aziridin umzusetzen. Es konnte keine Reaktion festgestellt werden. Selbst nach 5-tägigem Kochen am Rückfluß wurde die Ausgangssubstanz unverändert zurückgewonnen. Auch die Zugabe von Natrium als Katalysator blieb erfolglos, allerdings wurde Bildung von Polyäthylenimin festgestellt. Hier könnte evtl. ein Zusammenhang mit neuen Ergebnissen von R.K.RAZDAN (38) bestehen, der kürzlich beweisen konnte, daß Natrium bei Additionsreaktionen mit Aziridin als Initiator für die Bil-

dung von Aziridin-Radikalen agieren kann. Er formuliert z.B. die Addition von Aziridin an Styrol im Gegensatz zu T.YOSHIDA et al.(39) als Radikalmechanismus und verweist dabei auch auf eine Zwischenstufe, die eine Ein-Elektron-Addition des Natriums am α-Kohlenstoff des Styrols aufweist, wie sie auch schon von M.SWARC (40) in seinen Studien über "living polymers" postuliert wurde.

Über einen radikalischen Polymerisationsmechanismus des Aziridins ist jedoch bisher nichts in der Literatur berichtet worden. A.YAMAUCHI (41) et al. konnten zwar Polymerisation von Aziridin in Mischungen mit PVC bei Bestrahlung beobachten, doch wurde dieser Vorgang nach genaueren Untersuchungen auch auf einen ionischen Mechanismus zurückgeführt.

Der Δ^1-Cyclohexen-1-carbonsäuremethylester konnte also nicht nach den hier angegebenen Methoden mit Aziridin zu dem gewünschten Additionsprodukt umgesetzt werden.



Wahrscheinlich spielen hierbei die gleichen Substitutionseffekte in α-Stellung zur Carbonylgruppe eine Rolle, wie sie von H.BESTIAN (31) an ähnlichen Verbindungen aufgezeigt wurden. Methacrylsäureester lassen sich z.B. äußerst schwierig mit Aziridin umsetzen. Auch beim Δ^1-Cyclohexen-1-carbonsäuremethylester ist die α-Stellung zur Carbonylgruppe substituiert, was ebenfalls zur Folge haben könnte, daß das ß-substituierte Aziridin-Derivat nicht gebildet wird. Die Tatsache, daß der Cyclohexadien-dicarbonsäuredimethylester mit Aziridin sogar leicht reagiert, steht allerdings im Gegensatz zu dieser Deutung.

1.2. Polymerisationsverhalten des 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylesters

Nach Arbeiten von W.G.BARB (42) und G.D.JONES (43) wird der

Polymerisation des Aziridins ein kationischer Mechanismus zugeschrieben. In gleicher Weise wie das Aziridin polymerisieren N-substituierte Aziridinverbindungen unter Bildung von linearen Addukten. Bei der Polymerisation bifunktioneller Aziridinderivate müssen vernetzte Produkte entstehen. Als Katalysatoren kommen solche Stoffe in Frage, die den Stickstoff des Aziridins zu quarternieren vermögen, also hauptsächlich Säuren und Alkylierungmittel. G.MANECKE, H. HELLER und A.GROHMANN (3,5) stellten fest, daß die Art des Katalysators und seine Konzentration einen entscheidenden Einfluß auf die Qualität von herzustellenden Harzen des Aminocarbonsäuretyps ausüben. Die in diesem Arbeitskreis insbesondere verwendeten Katalysatoren waren Dimethyl- und Diäthylsulfat. Als präparativ günstigste Konzentration bei Polymerisationen erwies sich eine Menge von 1 bis 2 Gew.-% an Katalysatorzusatz.

Um das Polymerisationsverhalten der dargestellten Vernetzersubstanz 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester abschätzen zu können, wurden zunächst Versuche unternommen diese Bisaziridino-Verbindung ohne Zugabe anderer Aziridinverbindungen zu homopolymerisieren. Orientierende Polymerisationsversuche ergaben, daß der Vernetzer schon bei geringsten Katalysatorzusätzen (0.1 bis 0.2 Gew.-%) spontan unter deutlicher Wärmetönung polymerisiert. Für größere Ansätze erwies sich die gute Löslichkeit des Monomeren in inerten Lösungsmitteln als Vorteil. Die Versuche wurden daher so durchgeführt, daß das Monomere mit Benzol verdünnt und mit ca. 1 Gew.-% Diäthylsulfat in Form einer 20 Vol.-%igen Benzollösung schnell durchmischt wurde. Schon nach 20 - 30 Sec. konnte bei Raumtemperatur eine Wärmeentwicklung festgestellt werden. Die entstandenen gummiartigen Polymerisate wurden anschließend 20 Stunden bei 70°C und dann 10 Stunden bei 110°C im Trockenschrank nachgehärtet. Dabei konnte nur eine sehr geringe Farbvertiefung der hellgelben Produkte beobachtet werden. Die Polymerisation mußte vernetzend eingetreten sein, da die Polymerisate z.B. in Aceton nicht mehr löslich waren. Die Analysen der Polymeren stimmen mit denen der Monomeren ungefähr überein (s. Tabelle 1).

Tabelle 1 : Analytische Werte des Homopolymerisats von 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester

	Monomeres ber.	Monomeres gef.	Polymeres gef.
Gew.-% N	9.93	9.94	9.58
Gew.-% C	59.57	59.31	58.81
Gew.-% H	7.80	7.42	7.52

Auch bei wiederholten Polymerisationen und bei längerer Trocknung werden die C- und N-Werte etwas zu tief gefunden. Dies dürfte in der schweren Verbrennbarkeit der Polymeren begründet sein. Auf eine Analyse der verseiften Produkte, (s. Abschnitt 1.4) wurde verzichtet, da sich die C : N Verhältnisse durch die Verseifung nur geringfügig ändern würden und demzufolge auch keine Aussagen über den Verseifungsgrad zu erhalten sind.

Die Ergebnisse zeigten, daß der 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester eine gute Polymerisierbarkeit besitzt. Da bei der Homopolymerisation dieser Verbindung jedoch ein sehr hartes und unquellbares Polymeres entstand, das naturgemäß nicht als Ionenaustauscher brauchbar war, wurden die beschriebenen Homopolymerisate nicht weiter untersucht.

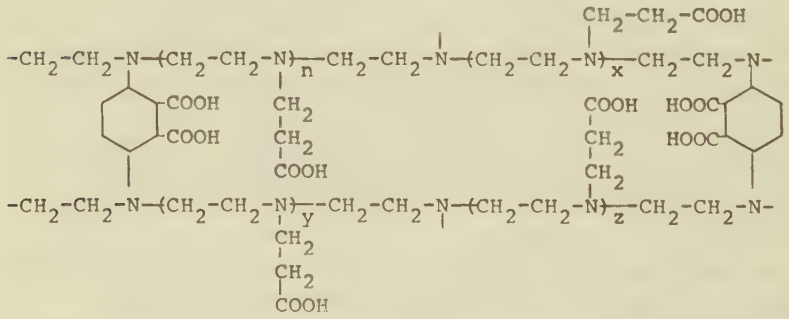
Zur weiteren Charakterisierung der Vernetzereigenschaften wurden Copolymerisationsversuche mit ß-Aziridino-propionsäuremethylester durchgeführt (s.Tabelle 2).

Tabelle 2: Beschaffenheit der Harze bei einem molaren Mischungsverhältnis Monomeres (ß-Aziridino-propionsäuremethylester) zu Vernetzer (3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester) von (Katalysator: Diäthylsulfat; jeweils 2 Gew.-%):

5:1	4:1	3:1	2:1	1:1
dickflüssig braun	viskos bräunlich	zäh gelb-braun	plastisch-fest gelb	hart hellgelb

Bei diesen Vernetzungsversuchen wurde folgendermaßen vorgegangen: Der ß-Aziridino-propionsäuremethylester wurde mit einer ca. 60° warmen 50-%igen Lösung der Vernetzersubstanz in Benzol gut durchmischt. Nach Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur wurde der Polymerisationskatalysator (frisch destilliertes Diäthylsulfat in 20 Vol.-%iger Lösung von Benzol) zugegeben, wobei orientierende Versuche mit 2 Gew.-% Katalysator die günstigsten Ergebnisse brachten. Ein Erhitzen und Aufbewahren der offenen Polymerisationsgefäße bei 110° im Trockenschrank für ca. 15 Stunden schloß sich dann an. Das Lösungsmittel verdampfte während der Polymerisation.

Die Versuchsergebnisse in Tabelle 2 zeigen deutlich, daß die mechanische Festigkeit der Harze mit steigendem Vernetzergehalt zunimmt. Erst bei einer relativ hohen Vernetzerkonzentration (50%) wurden mechanisch stabile Harze erhalten. Die mit 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester vernetzten Polyampholytharze haben nach der Hydrolyse der Estergruppen folgende Grundstruktur:



Da hinsichtlich der Ankergruppen keine Einheitlichkeit in der Struktur bestand, wurden die Copolymerisate von ß-Aziridino-propionsäuremethylester und 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester nicht weiter untersucht.

Ein Austauscherharz mit weitgehend einheitlichem strukturellen Aufbau sollte man jedoch erwarten können, wenn statt ß-Aziridino-propionsäuremethylester der in Abschnitt 1.1.1 beschriebene 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredime-

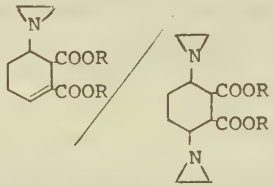
thylester als Copolymerisationspartner eingesetzt wird, wobei diese Verbindung im Unterschied zum Vernetzer lediglich eine Doppelbindung in 3.4-Stellung besitzt. Resultieren würde ein schwach saurer Ionenaustauscher, da die Zahl der Carboxylgruppen die der basischen Gruppen bei jedem Mischungsverhältnis übersteigt.

1.3. Vernetzende Copolymerisation von 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester mit 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester

Orientierende Polymerisationsversuche mit Diäthylsulfat als Katalysator ergaben, daß der 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester ebenfalls gute Polymerisationseigenschaften besitzt. Daraufhin wurden Versuche zur Copolymerisation mit der Vernetzersubstanz 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester nach dem gleichen Verfahren, wie unter Abschn. 1.2. beschrieben, durchgeführt. Die bifunktionelle Aziridinverbindung hatte den Vorzug mit dem genannten Mono-Aziridincarbonsäurester in jedem Verhältnis mischbar zu sein. Es war daher möglich, Harze mit beliebigem Vernetzergehalt herzustellen. Als Katalysatorsubstanz diente ausschließlich Diäthylsulfat. In Vorversuchen wurde auch Dimethylsulfat angewendet, doch konnten mit Diäthylsulfat die besseren Ergebnisse, d.h. bessere mechanische Eigenschaften, erzielt werden. Die Katalysatorkonzentration betrug bei allen Versuchen 2 Gew.-%. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Ein Vergleich der mechanischen Eigenschaften der in Tab.3 beschriebenen Copolymerisate mit den in Tab. 2 aufgeführten zeigt, daß die Copolymerisation mit 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester besser verläuft. Während bei der Copolymerisation von Aziridino-propionsäuremethylester mit 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester feste Harze erst bei einem Molverhältnis von 1 : 1 erhalten wurden, gelangte man bei der Copolymerisation

Tabelle 3: Copolymerisationsversuche

Versuch	Molverhältnis 		Härtungszeit in Stdn. bei 100°C	Beschaffenheit der Produkte
1	4 : 1	80 : 20 [Mol%]	24	dunkelbraun weich
2	3 : 1	75 : 25 "	24	braun plastisch
3	2,5 : 1	71 : 29 "	12	braun fest-spröde
4	1,86: 1	65 : 35 "	12	gelb hart,nicht spröde
5	1,7 : 1	63 : 37 "	12	hellgelb hart, spröde

von 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester und dem gleichen Vernetzer schon ab einem Molverhältnis von 2,5 : 1 zu festen Produkten.

Die Versuchsprodukte 3 - 5, d.h. die Molverhältnisse 2,5 : 1, 1,86 : 1 und 1,7 : 1 (6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester : 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester) scheinen am günstigsten zu sein. Zu den weiteren Untersuchungen wurde das Versuchsprodukt 4 benutzt.

Die mechanischen Eigenschaften dieses Copolymerisats waren ausgezeichnet. Es war sehr hart, jedoch nicht spröde und wies eine gewisse Elastizität auf.

1.4. Verseifung der in 1.3. beschriebenen Copolymerisate

Zur Überführung der in den Copolymerisaten vorliegenden Estergruppen in die zur Chelatbildung notwendigen Carboxylgruppen

mußte das Harz verseift werden. Es wurde zunächst in einer Schlagmühle bis auf eine Mindest-Korngröße von 0.5 mm zerkleinert, um dann mit 20 %iger methanolischer KOH 2 Stunden lang bei Raumtemperatur und anschließend 3 Stunden bei Rückflußtemperatur behandelt zu werden. Nach der Verseifung wurde eine leichte Farbaufhellung beobachtet. Ein Zerspringen der Harzpartikel konnte nicht festgestellt werden

Es kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß nach dieser Methode eine quantitative Verseifung der Estergruppen erfolgt. P.GERGS (26) konnte eine quantitative Verseifung am Homopolymerisat des 1.4-Bis-[1-aziridino-2-carbooctoxy-äthyl]-benzol unter gleichen Versuchsbedingungen nachweisen. H.P.GREGOR et al. (44) konnten eine Hydrolyse von Polyäthylenimino-essigsäuremethylester durch 2n NaOH innerhalb weniger Minuten beobachten. Die Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten C- und N-Werten (s. Tab.4, S.20) deuten darauf hin, daß die Copolymerisation nicht genau nach dem Ansatzverhältnis erfolgte, sondern daß ein größerer Vernetzeranteil als dem Ansatzverhältnis entspricht in das Harz einpolymerisiert wurde.

2. Untersuchung des dargestellten amphoteren Ionenaustauscherharzes

Für die geplanten Untersuchungen war es notwendig, das amphotere Austauscherharz in eine definierte Form zu überführen, auf die dann alle Meßwerte bezogen werden können. Bei stark sauren Kationenaustauschern bzw. stark basischen Anionenaustauschern wird im allgemeinen die H-Form bzw. die freie Base oder deren Hydrochlorid zugrunde gelegt.

Das hier vorliegende Harz enthielt als Ankergruppe schwach saure Carboxyl- und schwach basische tertiäre Aminogruppen. Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der Salze dieser Gruppen kam als Bezugsform für alle Messungen nur die Zwitterionenform des Harzes in Betracht. Elektrolytfreie Harze weisen nur noch einen geringen Wassergehalt auf, der leicht be-

stimmbar ist. Bisher wurde die Zwitterionenform aus der HCl-Form der Harze durch sorgfältiges Auswaschen der hydrolytisch abspaltbaren HCl erhalten. G.MANECKE und A.GROHMANN (5) konnten zeigen, daß durch Auswaschen der Na^+-Form mit Wasser die Zwitterionenform wesentlich schneller erhalten wird, da die Hydrolyse der Na^+-Form von Aminocarbonsäuren vollständiger als die der HCl-Form ist (45). Sie konnten flammenphotometrisch nachweisen, daß der Gehalt an Na^+-Ionen in den ausgewaschenen, trockenen Harzen weniger als 0.03 Gew.-% betrug.

Eine elegante Methode zur Darstellung von Zwitterionen ist die Elektrodialyse, die auch in dieser Arbeit verwendet wurde.

Das in seine Zwitterionenform überführte Harz sollte im Hinblick auf sein Basen- und Säurebindungsvermögen, sein Ionenbindungsvermögen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Metallsalzlösungen, sowie die Aufnahmegeschwindigkeit der Metallionen untersucht werden.

2.1. Reinigung und Wassergehalt der verseiften Harze

Die durch Verseifung mit methanolischer Kalilauge als Kaliumsalze anfallenden Harze wurden zunächst gründlich mit Wasser ausgewaschen, wodurch der Laugenüberschuß entfernt wurde. Anschließend wurde je zweimal abwechseln mit 1n HCl und 1n NaOH in einer Säule regeneriert. Erneutem Auswaschen mit Wasser folgte dann zweimaliges Beschicken mit 1n Ammoniumacetat-Lösung (80). Dann wurde wiederum mit Wasser gewaschen. Konnten im Eluat nur noch Spuren von NH_4^+ mit einem Ninhydrinreagenz (81) festgestellt werden, wurde das Harz elektrodialysiert.Die Elektrodialyse wurde abgebrochen, wenn der Stromdurchgang durch die Dialysezelle auf den Wert abgesunken war, der auch erreicht wurde, wenn die Zelle nur mit destilliertem Wasser gefüllt war (3mA bei 220 Volt Gleichstrom).

Für die vollständige Reinigung des in der NH_4^+-Form vorliegenden Harzes war eine Dialysedauer von ca. 4 Tagen nötig. Diese lange Dialysedauer kann auf einen hohen Vernetzungsgrad und teilweise auch auf die große Anzahl Carboxylgruppen

im Harz zurückgeführt werden.

Nach der Elektrodialyse wurde das Harz an der Luft getrocknet. Eine kleine Probe wurde in einer Kugelmühle gepulvert und bei 3 Torr über P_2O_5 auf 60°C erhitzt, um so durch Differenzenwägung den Wassergehalt des Harzes zu ermitteln.

2.2. Charakterisierung des Austauscherharzes

Zum Erlangen der in Tabelle 4, S.20 aufgeführten Messergebnisse sollten nur Harzpartikel einheitlicher Größe verwendet werden. Das Copolymerisat 4 (s. Tab. 3, S. 16) aus 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester und 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester wurde deshalb nach der Verseifung und Elektrodialyse nochmals gesiebt. Zur Verwendung kam die Fraktion mit einer Korngröße von 0.2 bis 0.5 mm Durchmesser. Das gesiebte und gereinigte Harz wurde an der Luft getrocknet. Sein restlicher Wassergehalt wurde jeweils bei den Messergebnissen in Rechnung gebracht, da diese auf 1 g trockenes Harz in der Zwitterionenform bezogen wurden. Die in der folgenden Tabelle aufgeführten theoretischen Werte für den Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sowie für das Basenbindungsvermögen wurden unter der Annahme berechnet, daß die eingesetzten Substanzen vollständig mischpolymerisierten. Obwohl der Katalysator bei der Polymerisation in das Polymere mit eingebaut wird (bei der Verseifung des Harzes wird das Sulfatanion durch Hydrolyse abgespalten) werden die geringen eingebauten Katalysatormengen bei dieser Berechnung nicht berücksichtigt.

Tabelle 4 : Eigenschaften des Copolymerisates aus 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester und 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester

	berechnet für ein 100%ig vers. Harz	gefunden nach Verseifung
Gew.% N :	8.36	9.39
Gew.% C :	56.68	56.24
Gew.% H :	6.57	6.81
Copolymerisationsverhältnis monofunktionelle Verbindung zu Vernetzer (Mol-%)	65 : 35 (Einwaage)	42 : 58 ++)
Basenbindungsvermögen (mÄquiv./g)	8.85+) 8.62++)	6.3
Säurebindungsvermögen (mÄquiv./g)	6.69++)	-
Kupferaufnahme bei pH 6 (mÄquiv./g)	-	4.94
Wassergehalt des lufttrockenen Harzes (%)	-	19.2

+) berechnet aus dem Ansatzverhältnis

++) berechnet aus der N-Analyse

Ein Vergleich der in Tab. 4 angegebenen berechneten mit den experimentell gefundenen Stickstoffwerten zeigt, daß der nach der Verseifung gefundene Stickstoffwert etwas über dem berechneten Wert liegt. Dieser Befund könnte darauf hindeuten, daß während der Verseifung ein Teil der Alkylcarbonsäure-Substituenten von der Polyäthylenimin-Kette abgespalten wurde (46). P.GERGS (26) konnte eindeutig beweisen, daß bei der Verseifung mit methanolischer Alkalihydroxid-Lösung eine Abspaltung der Polyäthylenimin-Kette nicht stattfindet. Da in dieser Arbeit die gleichen Verseifungsbedingungen angewendet wurden, ist eine Abspaltung von Polyäthylenimin auch bei dem hier untersuchten Copolymeren sehr unwahrscheinlich. Im übrigen stimmten die analytisch ermittelten N-, C- und H-Werte

ausgezeichnet mit dem theoretischen N:C:H-Verhältnis überein. Diese theoretischen N-, C-, H-Werte (aus der N-Analyse ermittelt) passen gut zueinander und entsprachen einem bestimmten Copolymerisationsverhältnis. Das könnte als Beweis dafür gewertet werden, daß Zersetzungsreaktion während der Copolymerisation und Verseifung nicht eintrat. Unter der Annahme vollständiger Verseifung, Nichtabspaltung von Polyäthylenimin und der Nichtberücksichtigung von Analysenungenauigkeiten könnte man aus den Werten der Mikroanalyse ein neues Copolymerisationsverhältnis monofunktionelle Verbindung zu Vernetzer von 42 : 58 berechnen.

Trotz des erhöhten Einbaus von Vernetzersubstanz in das Copolymerisat als dem Ansatzverhältnis entsprach, blieben die Quellungseigenschaften des Harzes gut (vgl. Abb. 5, S. 26).

Das Basenbindungsvermögen des Harzes wurde nach dem batch-Verfahren mit n/10 Kaliumchloridlösung bestimmt. Der KCl-Zusatz sollte die vollständige Neutralisation der schwach sauren Carboxylgruppen gewährleisten. KCl schien deshalb verwendbar zu sein, weil das Kaliumion selbst von einem so starken Chelatbildner wie der Äthylendiamintetraessigsäure nicht komplex gebunden wird. Die nicht verbrauchte KOH-Menge wurde mit n/10 HCl zurücktitriert.

Das in Tab. 4 aufgeführte Basenbindungsvermögen des untersuchten Copolymerisats liegt unter dem theoretisch berechneten Wert. Die Ursache dieser Erscheinung, wie sie ähnlich bei anderen früheren Untersuchungen an Polyampholytharzen festgestellt worden war, versuchte man bisher mit einer unvollständigen Verseifung der Estergruppen zu erklären. Neuere Arbeiten von G.MANECKE, P.GERGS und K.STOCKHAUSEN (26,66) an einem Polymerisat des bereits erwähnten 1.4-Bis-[1-aziridino-2-carbooctoxy-äthyl]-benzols und einem Phosphonsäureharz (Polyäthyleniminomethylphosphonsäure) lassen jedoch erkennen, daß ein Rückschluß vom Basenbindungsvermögen auf den Verseifungsgrad von Polyaminocarbonsäureharzen nicht zulässig ist.

Interessant ist ein Vergleich der Kupferaufnahme (vgl. Abschn.

2.5.) des in dieser Arbeit untersuchten Harzes bei pH 6 mit seinem Basenbindungsvermögen. Nimmt man an, daß es sich bei den Aminocarbonsäureharzen analog zu den entsprechenden monomeren Verbindungen um vierzähnige Chelatbildner handelt, müßte das maximale Cu^{2+}-Aufnahmevermögen des Harzes (ausgedrückt in mÄquiv./g) bei ausschließlicher Komplexierung wegen des Carbocylgruppenüberschusses nur ca. 2/3 des Basenbindungsvermögens betragen.

Der im Vergleich zum Basenbindungsvermögen gefundene Wert für die Cu^{2+}-Aufnahme stimmt mit den Erwartungen überein. Man muß jedoch berücksichtigen, daß bei pH 6 die maximale Cu^{2+}-Ionenaufnahme evtl. nicht völlig erreicht war (vgl. Abschnitt 2.3.). Diese Annahme steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen an anderen schwach sauren Ionenaustauscherharzen, wie sie z.B. G.MANECKE und A,GROHMANN (5) an der Polyäthylenimino-bernsteinsäure oder H.P.AURICH (27) an der Polyäthylenimino-fumarsäure, -methylenbernsteinsäure und -tricarballylsäure durchführten.

2.3. Aufnahmegeschwindigkeit von Metallionen durch das Copolymerisat von 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester und 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester.

Zur Charakterisierung des neu dargestellten Ionenaustauscherharzes sollte das Ionenbindungsvermögen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Metallsalzlösungen bestimmt werden. Da Polyaminopolycarbonsäuren die zweiwertigen Ionen der Übergangselemente bevorzugt komplex binden, wurden für die nachstehenden Untersuchungen gemäß den Tabellen von A.E.MARTELL und M.CALVIN (23) die Kupfer-, Nickel- und Zink-Ionen als Vertreter der starken und mittleren Komplexbildner ausgewählt. Die Lösungen der genannten Metallionen sind im neutralen oder alkalischen Gebiet nur unter Zusatz von Komplexbildnern für längere Zeit stabil; ein Zusatz von Komplexbildnern würde jedoch die Austauschgleichgewichte wesentlich beeinflussen. Die Messungen wurden daher auf den pH-Bereich von 2.8 bis

6.3 beschränkt. Für alle Messungen des Ionenbindungsvermögens wurden Kaliumbiphthalat-Pufferlösungen der Ionenstärke 0.025 bis 0.5 (9) verwendet. Diese Puffergemische sind von Vorteil, da die Puffersubstanz Phthalsäure nur ein schwacher Komplexbildner ist und Kaliumionen vom Harz bestimmt nicht komplex gebunden werden.

Die Metallaufnahme amphoterer Austauscherharze ist nicht nur abhängig vom pH-Wert der Gleichgewichtslösungen sondern hängt auch von der Metallionenkonzentration und vom Fremdionengehalt der Lösungen ab. Da sich der Fremdionenzusatz bei m/1000 Metallsalzlösungen besonders stark auswirkt und die relative Erhöhung der Metallionenaufnahme nach H.P. GREGOR et al. (9) beim Übergang von m/1000 zu m/100 Lösungen am größten ist, wurden alle Messungen nur mit m/100 Metallsalzlösungen in den Biphthalat-Puffergemischen relativ niedriger Ionenstärke durchgeführt.

Für die Messungen der Ionenaufnahme wurde das batch-Verfahren angewendet, indem genau abgewogene Harzproben jeweils mit einem Überschuß an 0.01m Metallsalzlösung von entsprechendem pH zusammengegeben und geschüttelt wurden. In gewissen Zeitabständen wurden Proben der Lösungen entnommen und deren Metallionenkonzentration durch Rücktitration mit 0.01m Komplexon-Lösung ermittelt. Wenn sich die vom Austauscher absorbierte Menge gegenüber der letzten Probenentnahme nur noch um höchsten 1 bis 2 % änderte, wurde die Meßreihe abgebrochen. Die vom Harz aufgenommene Metallionen-Menge wurde aus der Anfangskonzentration der Metallsalzlösung und den einzelnen Analysenergebnissen berechnet.

Zur schnelleren Gleichgewichtseinstellung wurden die Harzproben jeweils mit 1 ml H_2O vorgequollen.

In den Abbildungen 2 bis 4 sind die Zeitabhängigkeiten der Aufnahme von Cu^{2+}- Ni^{2+}- und Zn^{2+}-Ionen durch das in dieser Arbeit hergestellte Harz wiedergegeben.

Die Aufnahmegeschwindigkeit des untersuchten Harzes für die Metallionen war abhängig vom pH-Wert der Metallsalzlösungen.

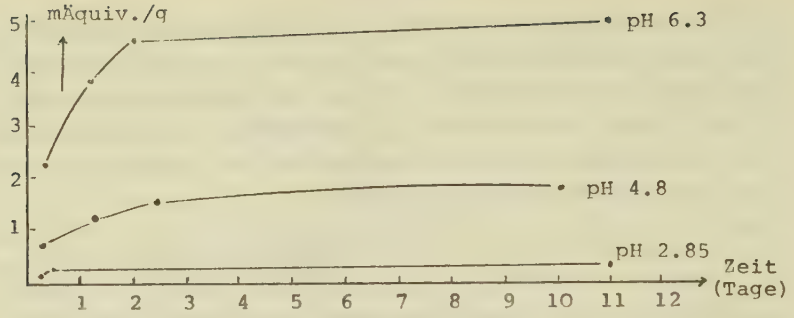


Abb. 2: Cu^{2+}-Aufnahme in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen pH-Werten

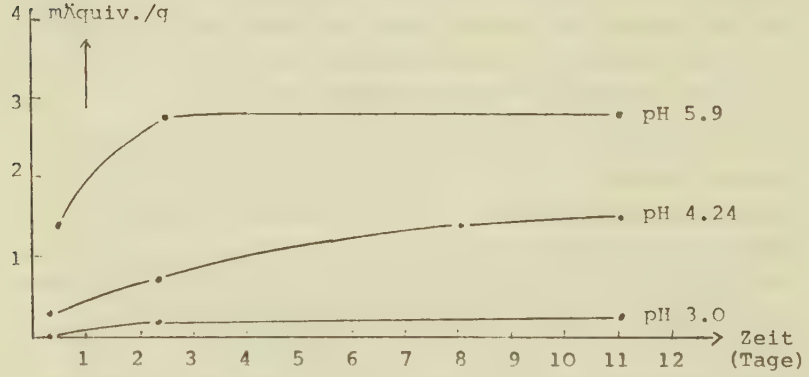


Abb. 3 : Ni^{2+}-Aufnahme in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen pH-Werten

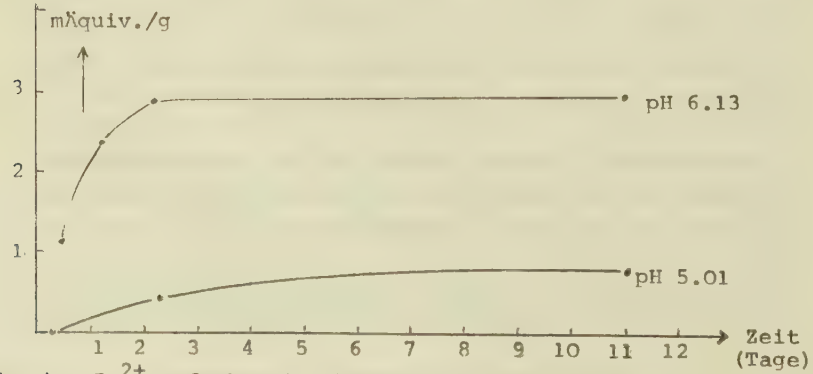


Abb. 4: Zn^{2+}-Aufnahme in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen pH-Werten

Bei niederen pH-Werten war sie für die einzelnen Ionen unterschiedlich. Wie die Abbildungen deutlich machen, zeigt das Harz bei pH 6 eine schnellere Gleichgewichtseinstellung für alle drei Ionenarten. Bereits nach 2 bis 3 Tagen änderten sich die Analysenwerte nur sehr wenig. Bei pH-Werten 4.? bis 5 verlangsamten sich die Gleichgewichtseinstellungen sehr deutlich. Selbst nach 12 Tagen konnten keine konstanten Analysenwerte erhalten werden. Da die Analysenergebnisse sich jedoch nur noch geringfügig änderten, wurden die Messungen nach diesem Zeitintervall für den pH-Bereich 4.2 - 5 abgebrochen.

Beim pH 2.8 erreichte das Harz schon nach 10 Stunden für Cu^{2+}-Ionen seinen maximalen Wert der Aufnahmefähigkeit. Für Ni^{2+}-Ionen trat dies erst nach ca. 2 Tagen ein. Zn^{2+}-Ionen werden beim pH 3 überhaupt nicht aufgenommen.

2.4. pH-Abhängigkeit des Schüttvolumens

Da während der Messungen bei verschiedenen pH-Werten ein unterschiedliches Quellungsverhalten des Harzes beobachtet wurde, lag es nahe anzunehmen, daß diese Quellung des Harzes für die geschilderten Verschiedenheiten in der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung mitverantwortlich ist.

Aus diesem Grunde wurde das Schüttvolumen des in dieser Arbeit dargestellten Harzes bei einigen pH-Werten in McILVAINE-Puffer 0.5m konstanter Ionenstärke (47) bestimmt (Abb. 5). Da dieser Zitronensäure/Na_2HPO_4-Puffer nur im pH-Bereich 2.2 bis 8 anwendbar war, wurde zur Vervollständigung der Kurve (gestrichelter Teil in Abb. 5) bei den pH-Werten 1 und 2 ein 0.2n-KCl/0.2n HCl-Puffer benutzt.

Der Ampholytcharakter des Harzes macht sich in dem pH-Bereich von 2.2 bis 8 stark bemerkbar. Das Schüttvolumen fällt vom pH 8 bis pH 3 ab, da die Dissoziation der Carboxylgruppen zurückgedrängt wird, wobei gleichzeitig der Quellungsbeitrag dieser Gruppen geringer wird. Von pH 3 bis 2.2 erkennt man ein leichtes Ansteigen der Kurve, das nach Zugabe von HCl

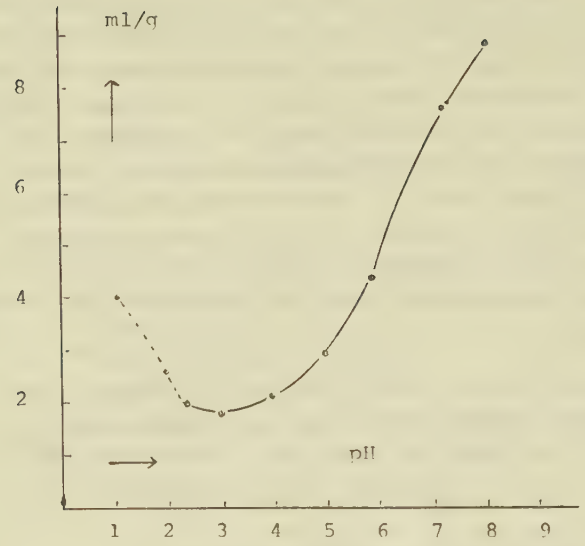


Abb. 5 : Schüttvolumina des Harzes bei verschiedenen pH-Werten

beim pH 2 bis 1 merklich stärker wird, was auf der Zunahme an Ammoniumchloridgruppen beruht.

Das Quellungsminimum des Harzes wird also bei pH 3 erreicht. Obwohl man in diesem pH-Bereich der kleinsten Quellung die langsamsten Gleichgewichtseinstellungen erwarten sollte, kann diese Abhängigkeit bei dem in dieser Arbeit hergestellter Harz nicht bestätigt werden. Mit Cu^{2+}-Ionen wird bei pH 2.8 bereits nach wenigen Stunden, mit Ni^{2+}-Ionen nach ca. 2 Tagen Gleichgewichtseinstellung erreicht (s. Abb. 2 bis 4). Dagegen kann die deutliche Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung des Harzes mit den hier verwendeten Ionenarten bei pH 4.2 bis 5 durchaus anhand des ausgeprägten Abfalls des Schüttvolumens zwischen den pH-Werten 6 bis 4 bis fast auf das Quellungsminimum erklärt werden. Die unterschiedlichen Aufnahmegeschwindigkeiten des hier beschriebenen Harzes bei pH 6.3 und pH 4.8 für das Kupferion z.B. scheinen demnach

mindestens teilweise quellungsbedingt zu sein. Zusätzlich übt sicherlich auch die durch Komplexausbildung bewirkte Schrumpfung des Harzes einen Einfluß auf die Aufnahmegeschwindigkeit von Metallionen aus.

2.5. Ionenbindungsvermögen des Harzes in Abhängigkeit vom pH-Wert der Metallsalzlösungen

Das Ionenbindungsvermögen des amphoteren Ionenaustauscherharzes als Funktion des pH-Wertes der Gleichgewichtslösung geht aus Tab. 5 hervor. Aus dieser Tabelle sind außerdem die Anfangskonzentrationen der einzelnen Metalle in der Außenlösung ersichtlich (C-Werte).

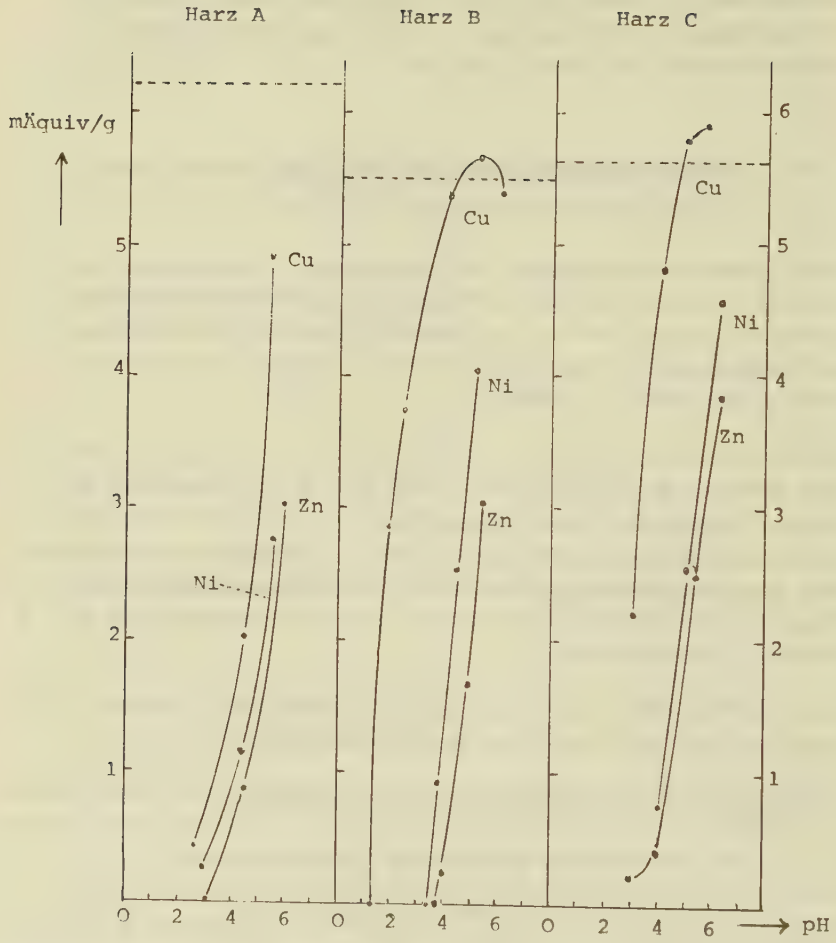
Besonders bei der höheren Me^{2+}-Ionenaufnahme bei pH 6 sank der pH-Wert der Außenlösung etwas ab, da die Kapazität der Pufferlösung nicht mehr ausreichte. Die nach der Gleichgewichtseinstellung gemessenen pH-Werte der Metallsalzlösungen, die also geringfügig abwichen von den vorgegebenen Werten, sind bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse in Abb. 6 (Harz A) berücksichtigt.

Auch in der Tab. 5 sind diejenigen pH-Werte eingetragen, die nach der Me^{2+}-Aufnahme gefunden wurden.

Tabelle 5 : Ionenbindungsvermögen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Cu^{2+}	pH	2.8	4.8	5.8
	C	0.0099	0.0099	0.01
	A	0.36	2.00	4.94
Ni^{2+}	pH	3.0	4.24	5.9
	C	0.0096	0.0099	0.0098
	A	0.256	1.23	2.70
Zn^{2+}	pH	3.0	5.01	6.13
	C	0.0101	0.0102	0.01
	A	0	0.884	2.96

C= Metallionenanfangskonzentration in der Außenlösung in Mol/l
A= adsorbierte Menge Metallionen in mÄquiv./g Harz



Harz A = verseiftes Copolymerisat aus 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäure-dimethylester und 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäure-dimethylester.

Harz B = verseiftes Copolymerisat aus ß-Aziridino-propionsäure-methylester und ß.ß'-Diaziridino-äthylbenzol (3).

Harz C = verseiftes Copolymerisat aus ß-Aziridino-propionsäure-methylester und 1.4-Bis-[1-aziridino-2-methoxycarbonyl-äthyl]-benzol (26)

Abb. 6: Ionenbindungsvermögen in Abhängigkeit vom pH-Wert

----- = gemessenes Basenbindungsvermögen

Aus dem Verlauf der Adsorptionskurven in Abb. 6 (Harz A) geht zunächst hervor, daß eine maximale Beladung dieses Harzes mit einem der 3 Metallionen im untersuchten pH-Bereich nicht stattfindet. Wie aus dem in Tab. 4 angegebenen Stickstoffwert des Harzes zu berechnen war, sollte die maximale theoretische Aufnahmefähigkeit für Kupfer 6.7 mÄquiv./g betragen.

Die Kurven steigen im gesamten Meßbereich an. Es ist nicht erkennbar, daß sie einem Maximum zustreben.

Der Austauscher nimmt Cu^{2+}-Ionen am stärksten auf, es folgen dann Ni^{2+}- und Zn^{2+}-Ionen.

Eine bevorzugte Aufnahme von Zn^{2+}-Ionen vor Ni^{2+}-Ionen wie bei den von H.P.AURICH (27) dargestellten sauren Polyäthylenimino-bernsteinsäure-, -fumarsäure- und -tricarballylsäure-Harzen konnte nicht festgestellt werden.

Die Reihenfolge der Abnahme der Aufnahmefähigkeit von Metallionen bei dem hier untersuchten Harz stimmt also überein mit der Reihenfolge, in der die Stabilität zahlreicher Komplex- und Chelatverbindungen dieser Kationen abnimmt (23).

Tabelle 6 : Komplexbildungskonstanten (log K-Werte) (48)

	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
Asparaginsäure	6.78	5.27	4.31
Glutaminsäure	6.45	4.44	4.01
1.2-Diamino-cyclohexan-N.N'-tetraessigsäure	21.30	-	18.67

Wie man aus den Logarithmen der Komplexbildungskonstanten der vergleichbaren monomeren Analogen des in dieser Arbeit hergestellten Harzes, der Monoamino-dicarbonsäuren Asparagin- und Glutaminsäure (48) ablesen kann (vgl. Tab. 6), spiegeln die Untersuchungen an diesem Harz das Verhalten entsprechender monomerer Verbindungen einigermaßen wieder. Eine Betrachtung der Aufnahmekurven von Harz A in Abb. 6 zeigt, daß die

relative Lage der Kurven zueinander mit der Relation der angegebenen Konstanten vergleichbar ist. So betragen z. B. die Unterschiede zwischen dem Kupfer- und Nickelbindungsvermögen bei Asparagin- und Glutaminsäure 1.51 bzw. 2 Zehnerpotenzen, die Differenzen zwischen Nickel- und Zinkbindungsvermögen nur 0.96 bzw. 0.43 Zehnerpotenzen. Der Abstand zwischen der Kupfer- und Nickel-Adsorptionskurve ist bei dem hier betrachteten Harz am größten, der Abstand zwischen Nickel- und Zink-Adsorptionskurve dagegen deutlich kleiner.

Von den Cyclohexanderivaten als vergleichbare monomere Verbindungen sind außer von der 1.2-Diamino-cyclohexan-tetramethylphosphonsäure nur von der 1.2-Diamino-cyclohexan-N.N'--tetraessigsäure (48) die Komplexbildungskonstanten für einige Ionenarten bekannt. Es läßt sich jedoch nicht mit Sicherheit sagen, ob das Ionenbindungsvermögen des untersuchten Harzes mit den Komplexbildungseigenschaften dieses Cyclohexanderivates vergleichbar ist.

Um die Fähigkeit zur Regenerierung des in dieser Arbeit dargestellten Harzes zu untersuchen, wurde das mit Cu^{2+}-Ionen beladene Harz zum einen mit 2n HCl zum anderen mit 0.1n Titriplex-III-Lösung behandelt. Die Cu^{2+}-Ionen konnten fast quantitativ durch einfaches Stehenlassen des mit Metallionen beladenen Harzes unter diesen Lösungen wieder eluiert werden, wobei sich das vorher tief blau-grün gefärbte Harz wieder entfärbte. Nach dem Regenerieren ließen sich die Ergebnisse der Metallaufnahme reproduzieren.

2.6. Diskussion der Ergebnisse

Um die Eigenschaften des in dieser Arbeit dargestellten Harzes entsprechend bewerten zu können, sollten ähnliche Harze mit vergleichbaren Ankergruppen zum Vergleich herangezogen werden. Dazu dienten das von G.MANECKE und H.HELLER (3) dargestellte Polyäthyleniminpropionsäure-Harz, vernetzt mit dem basischen ß.ß'-Diaziridinodiäthylbenzol (Harz B) im Verhältnis 10 : 2 (monomere Substanz zu Vernetzer) und das von P.GERGS (26) synthetisierte Polyäthylenimin—propionsäure-Harz, vernetzt

mit dem amphoteren 1.4-Bis-[1-aziridino-2-methoxycarbonyl-äthyl]-benzol (Harz C) im Verhältnis 2.3 : 1.

Bei einem Vergleich des Ionenbindungsvermögens dieser beiden auf verschiedene Weise vernetzten Harztypen mit dem des neuen Harzes werden größere Unterschiede deutlich (vgl. Abb. 6, Seite 28). So durchläuft die Adsorptionskurve für Kupfer beim Harz B bei pH 5 ein Maximum, das beim Harz C bei pH 6 erreicht wird. Das bedeutet, daß für beide Harze das maximale Bindungsvermögen für Kupfer bereits bei pH 5 bzw. pH 6 erreicht ist. Da bei den Harzen B und C die maximale Cu^{2+}-Aufnahme ungefähr den Wert des gemessenen Basenbindungsvermögens (gestrichelte Linien in Abb. 6) erreicht, kann geschlossen werden, daß bei diesen Harzen die vorhandenen Carboxylgruppen vollkommen zur Komplexbildung verwendet werden. Bei dem in dieser Arbeit dargestellten Harz ist das nicht der Fall. Die Adsorptionskurve für Kupfer steigt im gesamten Meßbereich steil an und liegt deutlich unter der gestrichelten Linie. Während vom Harz A bei pH 3 merkliche Mengen an Ni^{2+}-Ionen aufgenommen werden, kann eine Ni^{2+}-Aufnahme bei den Harzen B und C bei diesem pH-Wert nicht beobachtet werden.

Beim pH 6 liegen die Kapazitäten für das Harz A (s. Abb.6) niedriger als für die Harze B und C. Bei dem maximalen Cu^{2+}-Aufnahmevermögen ist jedoch zu berücksichtigen, daß die maximale theoretische Kapazität für dieses verseifte Copolymerisat aus 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester und 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester bei ungefähr 6.7 mÄquiv./g Harz liegt. (Laut Analyse besitzt das Harz ein Säurebindungsvermögen von 6.69 mÄqu./g Harz). Der gemessene maximale Wert für die Cu^{2+}-Aufnahme von ca. 5 mÄquiv./g ergibt, daß das Harz A bei pH 6 eine Cu^{2+}-Aufnahme von ca. 75 % der theoretischen Kapazität erreicht . Beim Harz C (verseiftes Copolymerisat aus Aziridinopropionsäuremethylester und 1.4-Bis-[1-aziridino-2-methoxycarbonyl-äthyl]-benzol) erreicht die Cu^{2+}-Aufnahme bei pH 6 ca. 70 % der theoretischen Kapazität,

Dabei muß außerdem berücksichtigt werden, daß der Vernetzeranteil im Harz A hoch ist (größer als 50 %, s. Abschn. 2.2.).

Die trotzdem hohe ausnutzbare Kapazität könnte darauf zurückzuführen sein, daß die überschüssige Carboxylgruppe nach der Komplexbildung bei pH 6 weitgehend dissoziiert vorliegt und dadurch die Quellung in einem günstigen Sinne beeinflußt wird.

Dieser günstige Einfluß der überschüssigen Carboxylgruppen im Harz A auf die Quellung konnte durch einen Vergleich mit den Quellungseigenschaften und Schrumpfungserscheinungen bei der Cu^{2+}-Ionenaufnahme des von G.MANECKE und P.GERGS (84) dargestellten verseiften Copolymerisats aus 1.3-Bis-[1-aziridino-2-methoxycarbonyl-äthyl]-benzol und ß-Aziridino-propionsäuremethylester (Harz D) bestätigt werden.

In Tabelle 7 sind einige Schüttvolumina von Harz A und D in verschiedenen Puffersystemen einander gegenübergestellt.

Tabelle 7 : Vergleich der Quellungseigenschaften und Schrumpfungserscheinungen bei der Cu^{2+}- Aufnahme von Harz A und Harz D

		Harz A	Harz D
a)	Quellungsminimum des Schüttvolumens in 0.5 m McILVAIN-Puffer (ml/g Harz)	2.0 (pH 3)	2.68 (pH 4)
b)	Schüttvolumen in H_2O (ml/g Harz)	9.1	2.87
c)	Schüttvolumen in Kaliumbiphthalat-Puffer bei pH 6 (ml/g Harz)	10.65	3.60
d)	Schüttvolumen der mit Cu^{2+}-komplexierten Form bei pH 6 (ml/g Harz)	4.66	2.92

Harz A = verseiftes Copolymerisat aus 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester und 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester

Harz D = verseiftes Copolymerisat aus ß-Aziridino-propionsäuremethylester und 1.3-Bis-[1-aziridino-2-methoxycarbonyl-äthyl]-benzol

Während das Schüttvolumen in Wasser bei Harz A (s. b in Tab.7) auf Grund der zusätzlichen Carboxylgruppe wesentlich über dem Quellungsminimum der Schüttvoluminakurve bei pH 3 (s. a in Tab.7) liegt, zeigt Harz D in Wasser nur eine unwesentliche Erhöhung des Schüttvolumens um ca. 5 % (s. b in Tab. 7). In Biphthalatpufferlösung bei pH 6 erhöhen sich die Schüttvolumina beider Harze um ca. 10 % (s. c in Tab. 7).

Während jedoch bei der Cu^{2+}-Ionenaufnahme bei pH 6 am Harz D eine Schrumpfung bis auf fast das Volumen (s. d in Tab. 7) eintritt, das dieses Harz auch am isoelektrischen Punkt besitzt, wird am Harz A eine deutlich geringere Schrumpfung beobachtet. Das Volumen des Harzes A in der Cu^{2+}-komplexierten Form (s. d in Tab. 7) ist um ca. 120 % größer als das Volumen in der Zwitterionenform (s. a in Tab. 7). Diese Erscheinung ist eindeutig auf die Dissoziation der überschüssigen Carboxylgruppe bei pH 6 zurückzuführen.

Das Harz D dagegen nimmt bei der Cu^{2+}-Ionenaufnahme bei pH 6 das Volumen der Zwitterionenform ein, da keine weiteren zur Dissoziation befähigten Gruppen in diesem Copolymerisat mehr vorhanden sind.

Die geringere Schrumpfung des Harzes A bei der Cu^{2+}-Aufnahme bewirkt weiterhin seine leichte Regenerierbarkeit mit 0.5n- und 1n HCl sowie mit 1m CH_3COOH. Die mit Cu^{2+}-komplexierte Form von Harz D dagegen läßt sich mit diesen Säuren nicht regenerieren.

Das Quellungsverhalten von Harz A unterscheidet sich deutlich von dem des Harzes C. Ein Vergleich der Kurven der Schüttvolumina in Abhängigkeit vom pH-Wert beider Harze läßt das erkennen (Abb. 7).

Wie aus Abb. 7 hervorgeht, zeigt das Harz C bei pH 3 einen Quellwert von 2.6 ml/g, das Harz A dagegen nur einen Quellwert von 2 ml/g, was auch durch den niederen N-Gehalt erklärlich ist. Beide Harze erreichen im Verlauf der Kurve bei pH 6 den gleichen Quellwert von 4.5 ml/g. Während jedoch das Harz C über pH 6 hinaus einen nur schwachen Anstieg zeigt, verläuft dieser Anstieg bei Harz A steil, um bei pH 8 einen Quellwert von ca. 9 ml/g zu erreichen. Dieser steilere Anstieg der Kurve könnte dem Beitrag der zweiten Carboxyl-

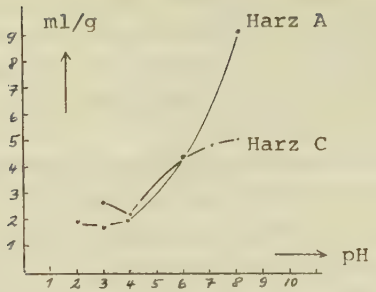


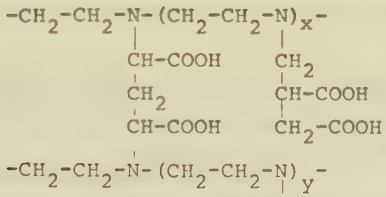
Abb. 7 Schüttvolumina der Harze A und C
Harz A = verseiftes Copolymerisat aus 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester und 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester,
Harz C = verseiftes Copolymerisat aus ß-Aziridinopropionsäuremethylester und 1.4-Bis-[1-aziridino-2-methoxycarbonyläthyl]-benzol.

gruppe in Harz A zugesprochen werden. Einen entsprechend steilen Anstieg der Schüttvolumina-Kurven findet man auch bei den von G.MANECKE und H.HELLER dargestellten Polyäthyleniminphosphonsäure-Harzen.

Die Lage der Quellungsminima beider Harze unterscheidet sich wenig, so daß man annehmen könnte, daß die Acidität der Säuregruppen in Harz A sowie Harz C etwa vergleichbar ist.

Die Reihenfolge der Aufnahmefähigkeit für die verwendeten Metallionen ist bei allen Harzen die gleiche (s. Abb. 6, S. 28). Vergleicht man die Ionenaufnahmegeschwindigkeiten der drei Harze für Cu^{2+}, so stellt man fest, daß die Gleichgewichtseinstellungen beim Harz A im Vergleich zu den anderen Harzen besonders bei niedrigen pH-Werten schneller verlaufen. So ist z.B. die Gleichgewichtseinstellung bei den Harzen B und C beim pH-Wert 3 erst nach 15-20 Tagen erreicht, während Harz A in diesem pH-Bereich ca. 3 Tage zur Gleichgewichtseinstellung benötigt.

Ein weiterer Vergleich der Eigenschaften von Harz A sollte mit dem von H.P.AURICH (27) dargestellten sauren Polyäthyleniminomethylenbernsteinsäure-Harz (verseiftes Copolymerisat aus Aziridino-methylenbernsteinsäuredimethylester und 2.4-Bis-aziridino-glutarsäurediäthylester im Mischungsverhältnis 1 : 1) durchgeführt werden, dessen Aufbau wie folgt beschrieben werden kann :



Da die Harzpartikel dieses Polyäthyleniminomethylenbernsteinsäure-Austauschers während der Elektrodialyse zersprangen und deshalb zu den Messungen nur Korngrößen von 0.1 - 0.2 mm eingesetzt wurden (Korngröße bei Harz A 0.2 - 0.5 mm), konnten erhöhte Ionenaustauschkapazitäten beobachtet werden. Ein direkter Vergleich des Ionenbindungsvermögens dieses Harzes mit dem des Harzes A ist daher nicht möglich. Eine Abschätzung der Kurven des Ionenbindungsvermögens des Polyäthyleniminomethylenbernsteinsäure-Harzes in Abhängigkeit vom pH-Wert unter besonderer Berücksichtigung der kleineren Harzpartikeldurchmesser, könnte jedoch auf ein ähnliches Metallionen-Aufnahmevermögen wie beim Harz A schließen lassen, da die relative Lage der Kurven zueinander bei beiden Harzen übereinstimmt.

Ein Vergleich der Quellungseigenschaften beider Harze war ebenfalls nicht möglich, da zu den Messungen am Polyäthyleniminomethylenbernsteinsäure-Harz keine bzw. andere Puffersysteme und Lösungen mit relativ geringen Ionenstärken von 0.025 bis 0.05 verwendet wurden (bei den Untersuchungen an Harz A besaßen die Pufferlösungen eine 0.5 molare Ionenstärke).

Diese unterschiedlichen Versuchsbedingungen sowie die geringere Harzpartikelgröße müssen in jedem Falle zu anderen Quellungseigenschaften am Polyäthyleniminomethylenbernsteinsäure-Harz führen.

Zusammenfassend kann man aus den vergleichenden Betrachtungen feststellen, daß die Metallionenaufnahmefähigkeiten der Polyaminocarbonsäureharze durch den Einbau von 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester als Vernetzersubstanz nicht beeinflußt wurden. Dagegen werden hohe mechanische Stabilitäten und schnelle Austauschgeschwindigkeiten bei derartig vernetzten Copolymeren beobachtet, wenn mindestens ein Comonomeres einen Überschuß an Carboxylgruppen enthält.

Die geschilderten Eigenschaften des Harzes A lassen den Schluß zu, daß dieses neue Copolymere für säulenchromatographische Untersuchungen geeignet ist.

Nach H.P.GREGOR (9) ist anzunehmen, daß die relative Lage der Adsorptionskurven der einzelnen Metallionen zueinander nicht verschoben wird, wenn weitere Ionen in der Gleichgewichtslösung zugegen sind. Unter dieser Voraussetzung läßt sich an Hand der in Abb. 6 (Harz A) eingezeichneten Kurven eine Trennmöglichkeit für Metallionen angeben. So sollte das in dieser Arbeit dargestellte Harz z.B. im pH-Bereich 1 bis 3 bei Abwesenheit von Kupfer die Abtrennung von Nickel ermöglichen.

3. Die Reaktion von 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester mit Aziridin und Strukturaufklärung des Reaktionsproduktes

G.MANECKE und H.P.AURICH (25,27) versuchten durch Reaktion von 2.4-Dibrom-glutarsäure- und 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester mit Aziridin neue aliphatische Bisaziridino-Verbindungen darzustellen, die als Vernetzersubstanzen für Polyäthyleniminocarbonsäure-Harze geeignet sein sollten.

Während der 2.4-Bis-aziridino-glutarsäurediäthylester gute Vernetzereigenschaften zeigt, konnten mit dem Bis-aziridino-Derivat des 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylesters keine ver-

netzten Produkte erhalten werden. Das äußerte sich unter anderem darin, daß die Copolymerisate mit anderen Aziridinoverbindungen stets löslich waren.

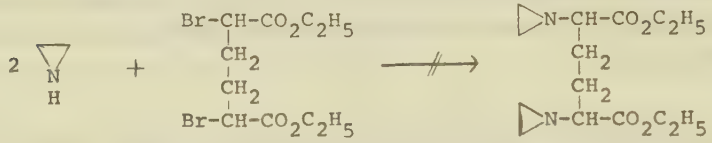
Aufgabe dieser Arbeit war es festzustellen, warum das Bisaziridin-Derivat des 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylesters im Gegensatz zum 2.4-Bis-aziridino-glutarsäurediäthylester nicht vernetzt.

Durch 40-stündige Reaktion bei -50°C von 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester (Meso-Form) mit einem Überschuß Aziridin in Triäthylamin als Lösungsmittel und Säureakzeptor wurde eine einheitliche Verbindung erhalten.

Die Mikroanalyse und die kryoskopische und dampfdruck-osmometrische Molekulargewichtsbestimmung ließen den Schluß zu, daß es sich um den 2.5-Bis-aziridino-adipinsäurediäthylester handeln sollte. Polymerisationsversuche mit 1 bis 3 Gew.-% Diäthyl- oder Dimethylsulfat ergaben dagegen, daß die neue Substanz keine Vernetzereigenschaften besitzen kann, da alle Polymerisate nur viskos und in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln löslich waren. Bei der dampfdruck-osmometrischen Bestimmung des Molekulargewichtes der zähflüssigen Homopolymerisate bei variierten Katalysatorzusätzen wurde gefunden, daß das höchste Molekulargewicht 3050 betrug, was nur etwa 11 Monomereneinheiten entsprechen würde. Ein daraufhin angefertigtes Massenspektrum des Reaktionsproduktes aus 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester und Aziridin zeigte zwar einen Molpeak, der dem Molekulargewicht 284.3 und damit dem 2.5-Bis-aziridino-adipinsäurediäthylester entsprechen würde, jedoch konnten die gefundenen Spaltprodukte (m/e: 228 (42), 214(11), 211(100), 169(10), 155(3), 142(17))der angegebenen Struktur nicht zugeordnet werden.

Eine Titration dieser Aziridinverbindung nach der Methode von C.SCHLITT (49) ergab, daß nur eine Aziridingruppe im Molekül vorliegt. Somit war sichergestellt, daß zwar beide Bromatome des 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylesters durch Aziridin substituiert werden, jedoch das Endprodukt nur einen intakten Aziridinring enthielt.

Auch das NMR-Spektrum (Spektrum 1, S. 47) der neuen Substanz zeigte mit Sicherheit nur einen Aziridinring. Jedoch war eine vollständige Deutung des NMR-Spektrums zunächst nicht möglich. Die zweifache Bromsubstitution konnte also nicht nach dem angegebenen Schema abgelaufen sein.



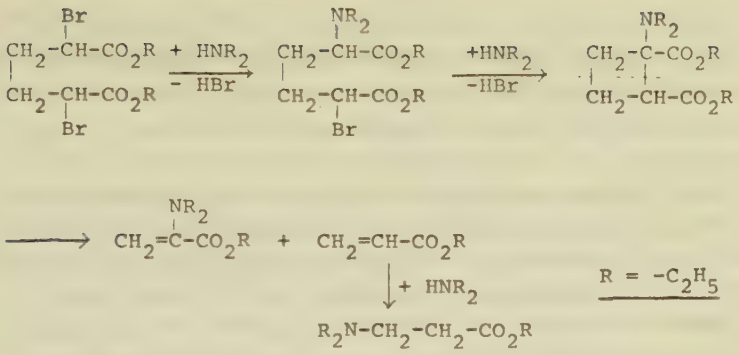
Nach diesen Ergebnissen stand die Frage zur Diskussion, in welcher Weise die beiden Bromatome des 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylesters substituiert sein könnten, damit nur ein intakter Aziridinring im Endprodukt enthalten ist.

1. Eine intramolekulare Piperazin-Bildung durch die beiden Aziridinringe, wie sie von J.S.FRUTON (50), W.KERN und E.BRENNEISEN (51) nachgewiesen wurde, kann von vornherein ausgeschlossen werden, da durch diese Reaktion keine intakte Aziridingruppe mehr nachweisbar sein dürfte.

   Eine intermolekulare Piperazin-Bildung, die eine Erhöhung des Molgewichts bewirken würde, schied ebenfalls mit Sicherheit aus, da das ermittelte Molgewicht mit diesem Befund nicht in Einklang zu bringen wäre.

   Da man mit Hilfe der IR-Spektroskopie sehr genau Spuren von Piperazin in Polyäthyleniminen nachweisen kann (52), wurde das Reaktionsprodukt ebenfalls IR-spektroskopisch untersucht. Die IR-Spektren, eines davon wurde nach mehrmonatigem Aufbewahren der Substanz angefertigt, zeigten wie erwartet keine charakteristischen Banden des Piperazins.

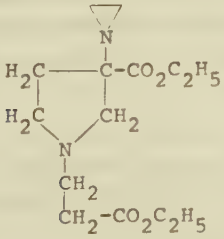
2. Weiterhin stand zur Diskussion, ob in diesem Falle auch eine Spaltung der Adipinsäure eingetreten sein könnte, wie sie von J.v.BRAUN (53) und R.C.FUSON (54) beschrieben wird. 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester kann nach diesen Autoren mit sekundären Aminen in folgender Weise reagieren:



Nach R.C.FUSON wird also zunächst nur ein Bromatom substituiert. Anschließend tritt unter intramolekularer Abspaltung von HBr Ausbildung des Cyclobutanringes ein, der nach H.STAUDINGER (55) leicht in 2 Bruchstücke mit ungesättigtem Charakter spaltet. Überschuß an Amin bewirkt sofortige Absättigung des Acrylsäureesters zum ß-Amino-derivat.

Es schien möglich, daß bei der Umsetzung des 2.5-Dibromadipinsäurediäthylesters mit Aziridin eine ähnliche Spaltungsreaktion eintritt, wobei die folgenden beiden Bruchstücke auftreten könnten:

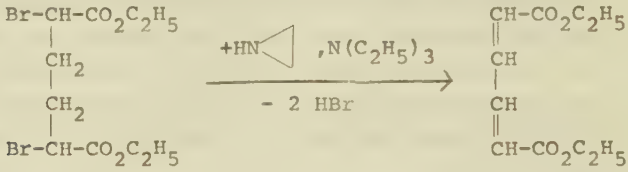
Derartige Aziridinverbindungen konnten jedoch im Reaktionsprodukt nicht nachgewiesen werden. Es war aber nicht ausgeschlossen, daß die oben beschriebenen Bruchstücke nach H.FREMERY (56) zu folgendem Produkt weiterreagiert haben könnten:



Das NMR-Spektrum dieser Verbindung müßte aber zwei nichtäquivalente Estergruppen aufweisen.

Das konnte nicht bestätigt werden, da im NMR-Spektrum 1 (S. 47) nur zwei völlig äquivalente Äthoxycarbonylgruppen auftreten. Damit konnte eine Spaltungsreaktion nach J.v. BRAUN und R.C.FUSON ausgeschlossen werden.

3. In den bisherigen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, daß aus α-Brom-derivaten der Dicarbonsäurediester auch α-substituierte Aziridinderivate entstehen. Durch Abspaltung von 2 HBr in Gegenwart von Aziridin und Triäthylamin könnte sich aber z.B. aus dem 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester eine Verbindung mit zwei Doppbindungen im Molekül bilden, also der Muconsäurediäthylester :



Durch Anlagerung von Aziridin müßten dann nach H.BESTIAN (31) ß.ß'-substituierte Aziridinderivate entstehen. Es konnte nicht von vornherein ausgeschlossen werden, daß die Anlagerung von Aziridin an Muconsäurediäthylester zu einem Produkt führt, das nur einen intakten Aziridinring enthält.

Um das zu untersuchen wurden direkt Aziridinderivate des Muconsäurediäthylesters synthetisiert und mit dem entsprechenden Adipinsäurederivat verglichen.

Die trans-trans-Muconsäure erhält man nach P.C.GUHA et al. (57) aus dem 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester durch Abspaltung von HBr durch eine konz. KOH-Lösung in Methanol. Über das Säuredichlorid, das man nur aus der isolierten Muconsäure mit PCl_5 bekommt, erhält man dann den Diäthylester bei Behandlung mit Äthylalkohol in Form farbloser langer Nadeln.

Der trans-trans-Muconsäurediäthylester wurde bei Raumtemperatur unter starkem Rühren und ständigem Durchleiten von trockenem Stickstoff mit einem ca. 50-fachen Überschuß an Aziridin zusammengegeben. Der Ester löste sich im Aziridin.

Es wurde eine sofortige Verfärbung der Lösung nach hellgelb bei leicht exothermer Reaktion beobachtet.

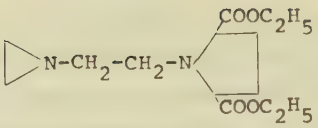
Nach 3-tägigem Rühren bei Raumtemperatur entstand eine braune Lösung. Der Überschuß an Aziridin wurde abgezogen und der flüssige Rückstand im Vakuum bei 10^{-3}torr destilliert. Bei 73 - 75°C ging ein farbloses, dickes Öl über. Der Siedepunkt dieser Verbindung lag damit um ca. 13° niedriger als der des unbekannten Adipinsäurederivates (85 - 86°) (s. Tab. 8). Die Brechungsindices unterschieden sich ebenfalls. Bis-aziridino-muconsäurediäthylester bildet im Gegensatz zum Aziridinderivat des Adipinsäureesters vernetzte Homopolymerisate, die sehr hart und unlöslich in Aceton waren.

Tabelle 8 : Eigenschaften der Aziridinderivate der Diäthylester von:

	K.P. (10^{-3}torr)	n_D^{20} =	Homopolymerisate
Adipinsäure	85-86°	1.4676	viskos
Muconsäure	72-73°	1.4655	hart,spröde

Da auch die IR- und NMR-Spektren beider Substanzen nicht identisch waren, konnte es als sicher gelten, daß die Reaktion von 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester mit Aziridin nicht über die Ausbildung von Muconsäure als Zwischenstufe verlief.

1.4-Dihalogen-butane (Halogen = Cl,Br,J), 1-Diäthylamino--4-chlorbutan und 2.5-Dibrom-hexan ergeben mit Diäthylamin die entsprechenden N-Diäthyl-pyrrolidinium-Salze (58). Diese hohe Bildungstendenz gesättigter heterocyclischer Fünfringe (59) führte zu der Annahme, daß sich bei der Reaktion von Aziridin mit 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester ebenfalls eine Pyrrolidinverbindung mit folgender Struktur gebildet haben könnte:



3.1. Versuche zum Beweis der Pyrrolidinstruktur des Reaktionsproduktes aus 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester und Aziridin

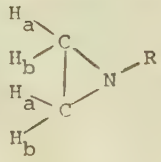
3.1.1. Auswertung der Befunde aus dem NMR-Spektrum

Alle im folgenden durchgeführten Untersuchungen sollten dazu dienen, einen Beweis für die oben angegebene Pyrrolidinstruktur der Verbindung zu erbringen.

Unter diesem Gesichtspunkt wurde zunächst versucht, das angefertigte NMR-Spektrum (Spektrum 1, S. 47) des Reaktionsproduktes auszuwerten.

Nach den Analysen und unter Berücksichtigung der oben angegebenen Strukturformel müßte der Substanz eine Summenformel von $C_{14}H_{24}N_2O_4$ zukommen. Mit dieser Summenformel in Einklang steht das Ergebnis der Integralauswertung des NMR-Spektrums 1 (Gesamtprotonenzahl = 24), wenn man bei der Auswertung für das Quadruplett bei τ = 5.84 (CH_2-Esterprotonen) 4 Protonen zugrunde legt. Deutlich sichtbar ist das Triplett der CH_3-Esterprotonen bei τ = 8.73, welches nach dem Integral jedoch mit einem 2 Protonen entsprechenden Signal überlagert ist.

Dieses Signal, bei vergrößerter Schreibweise als Triplett zu erkennen, ist 2 Protonen des Aziridin-Rings zuzuordnen. Infolge einer (durch die großen Substituenten am N-Atom hervorgerufenen) eingeschränkten Inversionsschwingung am Stickstoff sind nämlich die H-Atome des Aziridin-Rings nicht mehr gleichwertig (60),

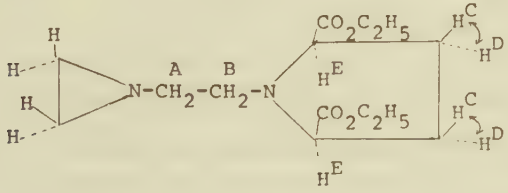


weshalb im NMR-Spektrum für die Protonen H_a und H_b getrennte Signale (bei τ = 8,33 und τ = 8,9) erscheinen. Beide Signale zusammen entsprechen nach dem Integral jedoch nur 4 Protonen, d.h. in dem Molekül ist, stimmendes Molgewicht vorausgesetzt, nur ein Aziridinring vorhanden.

Obwohl das Spektrum 1 gut aufgelöste Banden zeigt, waren ohne Spin-Entkopplungsversuche keine weiteren Aussagen über die Struktur der Verbindung möglich. Nach der Durchführung solcher Entkopplungsversuche konnten folgende genauere Aussagen gemacht werden:

Das NMR-Spektrum 1 zeigt zwei äquivalente Äthoxycarbonylgruppen [τ= 5.84(4H), q, J= 7.2 Hz; τ= 8,73(6H), t, J= 7.2 Hz] sowie 4 Aziridin-Protonen an [τ= 8.33(2H), τ= 8.9(2H), m]. Weitere 10 Protonen verteilen sich im Intensitätsverhältnis 2:2:2:4 auf Multipletts, die um τ= 6.47, 6.97, 7.67 bzw. 7.92 zentriert sind. Die beiden Multipletts bei τ= 6.97 und 7.67 sind symmetrisch zueinander angeordnet und könnten dem A_2B_2-System der N-CH_2-Gruppen zugeordnet werden. Von den verbleibenden Protonen (C, D, E) ist ein komplexes Spektrum vom AA'BB'X-Typ zu erwarten; die Multipletts bei τ = 6.47 bzw. 7.92 könnten dem entsprechen.

Diese Auswertung des NMR-Spektrums 1 würde nur richtig sein, wenn man der oben angegebenen Verbindung folgende Konformation zuordnet:



A_2B_2-System

AA'BB'-System

Die Verbindung kann cis- sowie trans-konfiguriert sein.

3.1.2. Darstellung von strukturähnlichen Verbindungen zu NMR-Vergleichszwecken

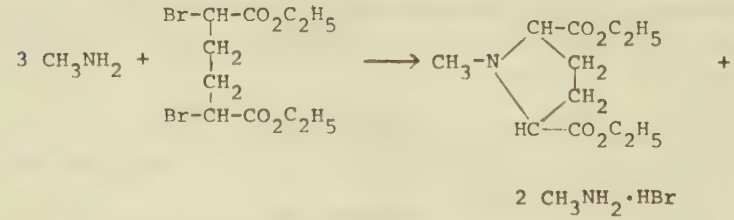
Ob die Deutung des NMR-Spektrums 1 richtig ist, sollte ein

Vergleich mit den NMR-Spektren von strukturähnlichen Verbindungen zeigen. Aus diesem Grunde wurden N-Methyl-, N-(ß-Amino-äthyl)-, N-(ß-Dimethylamino-äthyl)- und neben dem N-Vinyl- (s. Abschn. 3.1.3.) auch der N-Allyl-pyrrolidin--2.5-dicarbonsäurediäthylester synthetisiert.

Aus dem N-Allyl-Produkt sollte durch Anlagerung von Aziridin der N-(γ-Aziridino-propyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester erhalten werden, der zwischen dem Pyrrolidin- und dem Aziridinring 3 CH_2-Gruppen enthalten würde. Außerdem sollte N-(ß-Brom-äthyl)-phthalimid mit Aziridin umgesetzt werden.

3.1.2.1. Synthese von N-Methyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester

Nach J.v.BRAUN und J.SEEMANN (61) entstehen aus primären Aminen und Dibrom-dicarbonsäureestern die entsprechenden N-haltigen carbocyclischen Ringverbindungen durch zweifache HBr-Abspaltung. Diese Methode wurde auch bei der Darstellung von N-Methyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester angewendet.



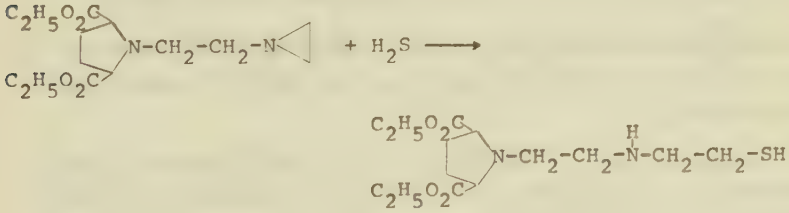
In eine Lösung von 2.5-Dibromadipinsäurediäthylester in Benzol wurde Methylamin eingeleitet, das aus dem Amin-Hydrochlorid durch Behandlung mit NaOH dargestellt wurde. Diese Mischung wurde 12 Stdn. bei Raumtemperatur und 3 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlung wurde das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand mit Äther versetzt. Dabei fielen feste, braune Produkte aus, die aus Amin-Hydrobromiden und teilweise aus bromiertem Säureamid bestanden. Nach Filtration des Niederschlages wurde das Filtrat vom Äther befreit und im Vakuum destilliert. Der N-Methyl-pyrrolidin-2.5-dicar-

bonsäurediäthylester wurde als farblose Flüssigkeit isoliert. Das NMR-Spektrum dieser Verbindung konnte jedoch nicht zu Vergleichszwecken herangezogen werden, da die N-Methyl-Gruppe die Signale der Pyrrolidin-Protonen teilweise überdeckte.

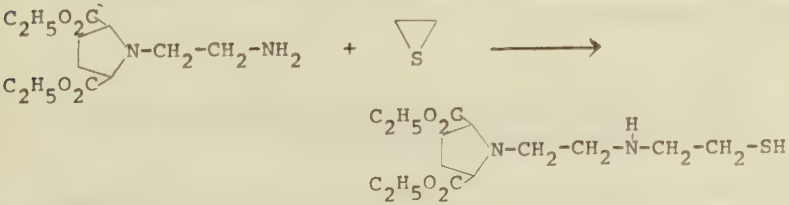
3.1.2.2. Versuche zur Darstellung von N-(ß-Amino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester

Außer einem Beitrag durch sein NMR-Spektrum zur genauem Zuordnung der Signale im Spektrum 1 für das Segment $=N-CH_2-CH_2-N=$ der auf der Seite 42 angegebenen Strukturformel, wurde vom N-(ß-Amino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester noch eine weitere Verwendungsmöglichkeit erwartet. Nach O.L. SALERNI (62) lassen sich einerseits N-substituierte Aziridine mit H_2S zu den entsprechenden Mercapto-äthyl-Verbindungen öffnen. Andererseits entstehen die gleichen Thiole aus entsprechenden primären Aminen durch Reaktion mit Thiiran.

Die auf Seite 42 postulierte Verbindung müßte mit H_2S demnach zu folgendem Produkt reagieren:



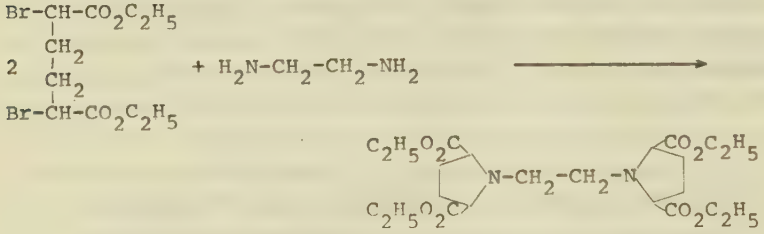
Würde es gelingen den N-(ß-Aminoäthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester darzustellen, sollte mit Thiiran das gleiche Produkt entstehen.



Die Übereinstimmung der physikalischen Konstanten und spektroskopischen Eigenschaften beider Verbindungen wäre ein

Beweis der Strukturannahme.

Zur Darstellung des N-(ß-Aminoäthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylesters wurde 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester in den verschiedensten Mengenverhältnissen mit Äthylendiamin in Benzol als Lösungsmittel umgesetzt. Bei dieser Reaktion entstand jedoch stets nur 1.2-Bis-[2.5-diäthoxycarbonyl-pyrrolidinyl-(1)]-äthan. Die Mikroanalyse sowie die IR-, NMR-



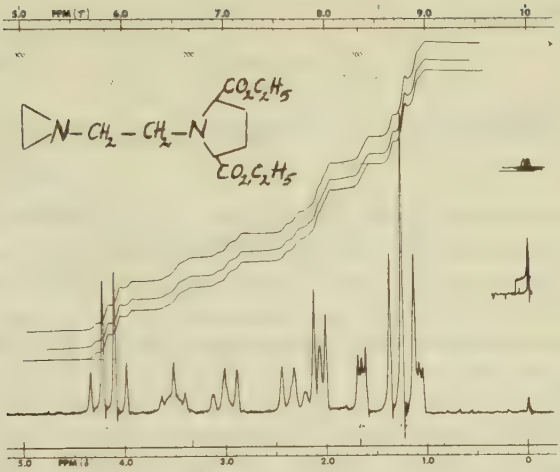
und Massenspektren bewiesen das eindeutig, obwohl S.F.THAMES (63) bei Umsetzungen ähnlicher Verbindungen z.B. mit einem Überschuß von Äthylendiamin feststellen konnte, daß die beiden Aminogruppen auch unterschiedlich reagieren können.

N-(ß-Amino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester konnte also nicht nach der hier angewendeten Methode dargestellt werden.

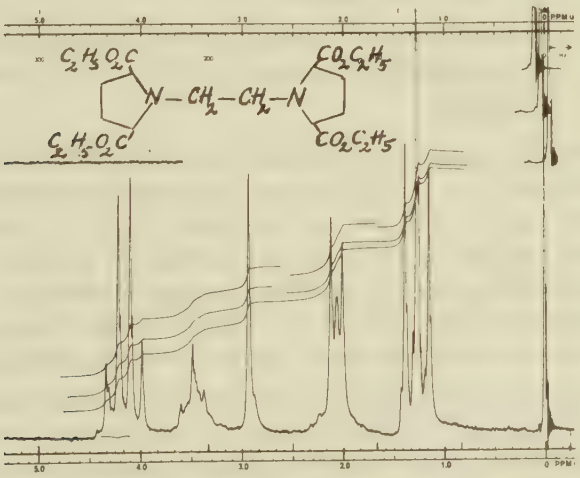
Im NMR-Spektrum (NMR-Spektrum 2, S. 47) von 1.2-Bis-[2.5-diäthoxycarbonyl-pyrrolidinyl-(1)]-äthan erscheinen die äquivalenten CH_2-Gruppen erwartungsgemäß als Singulett [τ =7.06 (4H)]. Die Protonen der äquivalenten Pyrrolidinringe bilden bei τ =6.5(4H) und τ =7.93(8H) zentrierte Multipletts in völliger Übereinstimmung mit der Lage der entsprechenden Signale in NMR-Spektrum 1.

3.1.2.3. Darstellung von N-(ß-Dimethylamino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester

Der N-(ß-Dimethylamino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester wurde analog der unter 3.3.2.1. angegebenen Methode durch Kondensation von 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester mit N.N-Dimethyl-äthylendiamin in Benzol als schwach

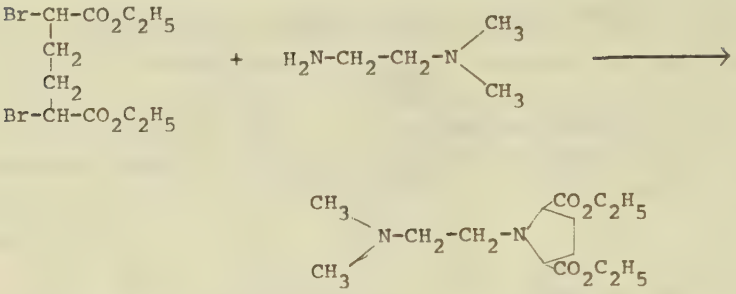


NMR-Spektrum 1: N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester



NMR-Spektrum 2: 1.2-Bis-[2.5-diäthoxycarbonyl-pyrrolidinyl-(1)]-äthan

gelbgefärbte Flüssigkeit dargestellt.



Diese Dimethylaminoverbindung zeigt im NMR-Spektrum komplexe Multipletts bei τ =6.50 und 7.15 sowie ein Multiplett im Bereich von 7.4 - 8.3 τ im Intensitätsverhältnis 2:2:6. Gegenüber dem Spektrum 1 sind hier die beiden Multipletts bei höherem Feld überlagert, so daß eindeutige Aussagen über das Segment $\geq N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N\leq$ nicht gemacht werden können. Zu Vergleichszwecken ist dieses NMR-Spektrum allerdings geeignet.

3.1.2.4. Darstellung von N-Allyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester und anschließende Umsetzung mit Aziridin

Auch N-Allyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester wurde aus Allylamin und 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester als neue Substanz analog der Methode unter 3.3.2.1. synthetisiert. Nach der Behandlung mit einem Überschuß an Aziridin ohne Katalysatorzusatz wurde die Allylverbindung unverändert zurückerhalten. Erst nach Zugabe von Na-Metall als Katalysator trat eine Anlagerung von Aziridin an die Doppelbindung ein.

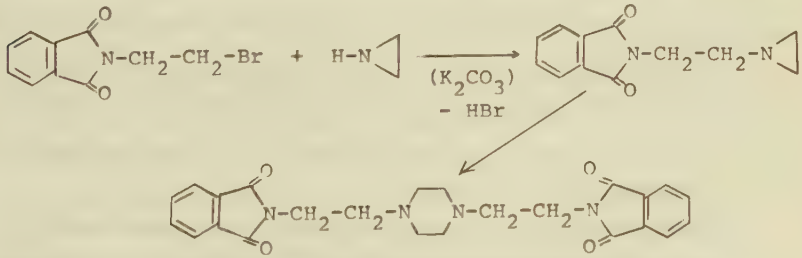
Im NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes sind die Signale der Aziridin-Protonen deutlich sichtbar. Die Umsetzung war jedoch trotz tagelanger Reaktion nicht quantitativ verlaufen, da im NMR-Spektrum immer noch Signale der Allyl-Protonen zu erkennen waren. Es gelang nicht, das Aziridinprodukt von überschüssiger Allylverbindung durch fraktionierte Destillation zu isolieren. Auch das NMR-Spektrum des aus Aziridin

und N-Allyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester entstehenden Aziridinderivates kann daher nicht zu Vergleichszwecken verwendet werden.

3.1.2.5. Reaktion von N-(ß-Brom-äthyl)-phthalimid mit Aziridin

Aus N-(ß-Brom-äthyl)-phthalimid sollte durch Substitution des Bromatoms durch Aziridin das N-(ß-Aziridino-äthyl)-phthalimid dargestellt werden, um so zu einer weiteren Substanz zu gelangen, die im NMR-Spektrum definierte Signale für die $=N-CH_2-CH_2-N=$ -Gruppierung liefert.

Auch nach 2-tägiger Reaktion in siedendem Benzol in Gegenwart von K_2CO_3 als Säureakzeptor könnte diese gewünschte Verbindung nicht isoliert werden. Innerhalb von ca. 15 Min. nach Aufarbeitung verharzte die gelbe ölige Substanz sofort zu harten unlöslichen Produkten. Eine Destillations war somit unmöglich. IR- und NMR-Spektren, die neben den Aziridin-Signalen auch charakteristische Piperazin-Banden zeigten, ließen vermuten, daß sich das zunächst gebildete Aziridin-Substitutionsprodukt spontan zu einem Piperazinderivat dimerisierte.



Die Annahme einer Dimerisierung, die auch bei verschiedenen anderen Aziridinverbindungen in Gegenwart von Lewis-Säuren auftritt (64), wurde bestätigt durch die Mikroanalyse und das Massenspektrum, in dem neben dem einfachen Substitutionsprodukt (m/e 216) alle möglichen Fragmente (m/e: 270, 174, 160) eines dimerisierten Produktes auftraten.

Nach J.R.SOWA (65) bilden ß-Halogen-äthyl-amine in Lösung

selbst intermediär Aziridinium-Ionen, die sich zu Piperazinium-Ionen dimerisieren können . Diese Tatsache erklärt vielleicht die etwas diffusen IR- und NMR-Spektren des Reaktionsproduktes durch Bildung von unerwünschten Nebenprodukten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Auswertung der NMR-Spektren von 1.2-Bis-[2.5-diäthoxycarbonyl-pyrrolidinyl-(1)]-äthan bzw. N-(ß-Dimethylamino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester sowie die vergleichenden Betrachtungen mit dem NMR-Spektrum 1 eindeutig die auf Seite 42 angegebene Strukturformel bestätigen.

3.1.3. Versuche zur Darstellung von N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester

Parallel zu den Versuchen, Verbindungen darzustellen, die in ihrer Struktur große Ähnlichkeit zur angenommenen Struktur des Reaktionsproduktes aus 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester und Aziridin aufweisen, wurde nach Möglichkeiten gesucht, dieses Reaktionsprodukt mit Pyrrolidinstruktur (s. Seite 42) direkt auf einem anderen Wege zu synthetisieren.

Als erfolgversprechend boten sich folgende 4 Reaktionswege an:

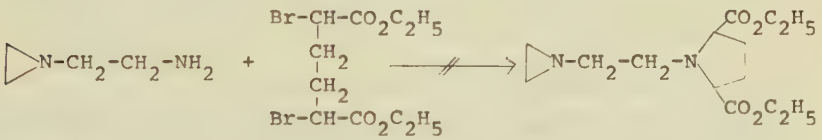
1. Die Umsetzung von 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester mit N-(ß-Aminoäthyl)-aziridin (dimerisiertes Aziridin).
2. Die Anlagerung von Aziridin an N-Vinyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester.
3. Die Substitutionsreaktion von N-(ß-Halogen-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester mit Aziridin.
4. Die nachträgliche Aziridin-Ringbildung durch Einwirkung von Alkali auf das Kondensationsprodukt von 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester mit N-(ß-Brom-äthyl)-äthylendiamin.

3.1.3.1. Reaktion von 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester mit N-(ß-Amino-äthyl)-aziridin

Es ist seit langem bekannt, daß das N-(ß-Amino-äthyl)-aziridin,

also das dimerisierte Aziridin in geringen Mengen im Aziridin vorliegt. Nach einer Methode von H.BESTIAN (67) wurde dieses Dimerisationsaddukt im Aziridin angereichert, indem Aziridin 4 Tage nach Zugabe von ca. 1 % festem CO_2 unter Rückfluß gekocht wurde. Nach der Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation wurde in ca. 4% Ausbeute reines N-(ß-Amino-äthyl)-aziridin erhalten. Die Reinheit des Produktes wurde durch sein NMR-Spektrum gestützt.

Die Umsetzungen des N-(ß-Amino-äthyl)-aziridins mit 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester in verschiedenen Mischungsverhältnissen erfolgte zunächst unter Zugabe von K_2CO_3 als Säureakzeptor in alkoholischer Lösung und dann ohne Säureakzeptor in benzolischer Lösung.



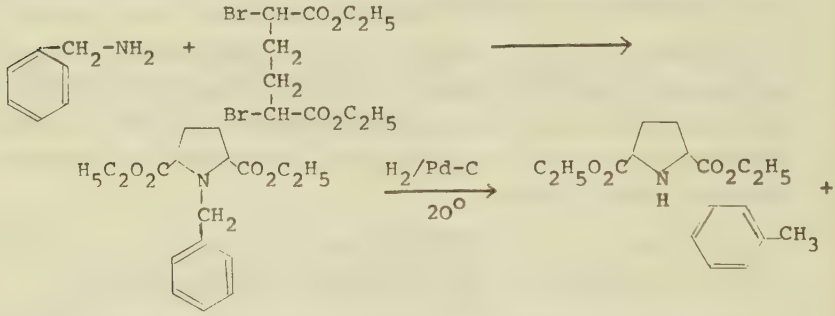
Der erwartete N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester konnte jedoch in keinem Falle isoliert werden. Es entstanden stattdessen polymere Produkte, die als Polyäthylenimin identifiziert werden konnten. Der eingesetzte 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester wurde unverändert zurückerhalten. Ein unter Reaktionsbedingungen, wie sie unter 3.1. beschrieben sind, durchgeführter Versuch, also in Triäthylamin als Lösungsmittel und Säureakzeptor ergab die gleichen Ergebnisse.

Mit diesen Versuchen sollte gleichzeitig bewiesen werden, daß die Annahme nicht zutrifft, daß die Bildung von N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester aus 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester und Aziridin möglicher Weise über die dimerisierte Stufe des Aziridins erfolgen könnte.

3.1.3.2. Versuche zur Anlagerung von Aziridin an N-Vinyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester

Die Synthese des Ausgangsproduktes N-Vinyl-pyrrolidin-2.5-

dicarbonsäurediäthylester sollte über den Pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester durch Reaktion mit Vinylacetat erfolgen. Dieser Pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester ist jedoch in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Er wurde im Rahmen dieser Arbeit analog einer Methode von G. CIGNARELLA (68) zur Synthese von Piperidin-2.6-dicarbonsäureestern als neue Verbindung dargestellt.

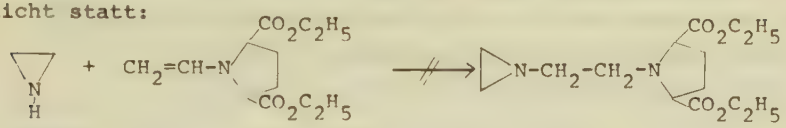


In benzolischer Lösung wurde Benzylamin mit 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester umgesetzt. Das Reaktionsprodukt, der N-Benzyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester, wurde anschließend mit H_2 an Pd-Kohle bei 20°C im Autoklaven hydriert. Der entstandene Pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester zeigte im IR-Spektrum keine NH-Banden, da Wasserstoffbrückenbindung zu den benachbarten Carbonylgruppen vorliegt. Im NMR-Spektrum erkennt man aber ein klares =NH-Signal, das in D_2O nicht mehr auftritt. Im Massenspektrum dieser Substanz wird zwar kein Molpeak gefunden, dafür aber ein Peak von m/e 142, der auf vollständige Abspaltung einer $-COOC_2H_5$-Gruppe schließen läßt, die ebenfalls im Massenspektrum bei m/e 73 zu finden ist.

Der Pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester wurde mit Vinylacetat drei Tage bei Rückflußtemperatur behandelt. Die Aufarbeitung ergab eine gelbgefärbte Flüssigkeit, die einen Siedepunkt von 168-170°/0.2 mm besitzt. Im IR-Spektrum dieses Produktes waren deutlich die Vinylbanden zu erkennen. Auch die Ergebnisse der Mikroanalyse bestätigten, daß der N-Vinyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester entstanden war.

Die wie folgt skizzierte Umsetzung des N-Vinyl-pyrrolidin-

2.5-dicarbonsäurediäthylesters mit Aziridin fand jedoch nicht statt:



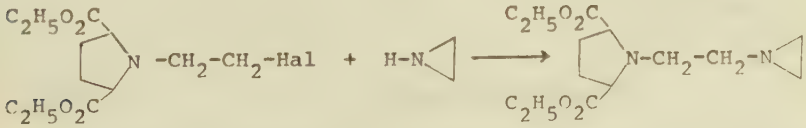
Trotz tagelanger Behandlung mit einem Überschuß von Aziridin unter Zugabe von Natrium als Katalysator bei Rückflußtemperatur konnte keine Anlagerung des Aziridins an die C-C-Doppelbindung der Vinylgruppe beobachtet werden.

Da nur geringe Mengen N-Vinyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester hergestellt werden konnten, wurden daraufhin orientierende Versuche mit N-Vinyl-pyrrolidinon durchgeführt.

Auch hier mußte festgestellt werden, daß keine Anlagerung von Aziridin eintrat. Die NMR-Spektren von Ausgangs- und Endprodukt waren völlig identisch. Da es nicht möglich schien, auf diesem Wege N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester darzustellen, wurden keine weiteren Umsetzungsversuche von N-Vinyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester und Aziridin unternommen.

3.1.3.3. Versuche zur Darstellung von N-(ß-Halogen-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester

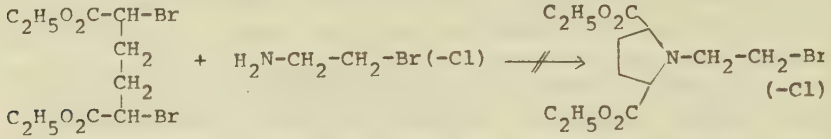
Auch durch Umsetzung von N-(ß-Halogen-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester mit Aziridin sollte man den gesuchten N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester erhalten können.



Hal = -Cl, -Br

Aus diesem Grunde wurde zunächst versucht, das Ausgangspro-

dukt N-(ß-Halogen-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester durch Reaktion von 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester mit ß-Halogen-äthyl-amin darzustellen.



Weder mit ß-Bromäthyl-amin-Hydrobromid (69) oder ß-Chloräthylamin -Hydrochlorid (70) noch mit den instabilen freien Halogenaminen, die man nach S.GABRIEL (71) in Benzol durch Behandlung der Hydrohalogenide mit Alkali erhalten kann, trat die erwartete Reaktion ein. Statt des Pyrrolidinderivates wurde stets der 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester unverändert zurückerhalten. An den Gefäßwandungen setzte sich dagegen Polyäthylenimin ab.

Es ist seit langem bekannt, daß ß-Halogenäthyl-amine bei Behandlung mit Alkali Aziridinverbindungen bilden (72,73). Nach neueren kinetischen Untersuchungen von B.HANSEN (74) verläuft diese Aziridinring-Bildung z.B. bei dem ß-Bromäthyl-amin-Hydrobromid jedoch verzögert ab und ist erst nach ca. 3 Stunden quantitativ abgeschlossen. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche mit 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester (s. obiges Schema) sollte das ß-Bromäthyl-amin vor der Aziridinringbildung abgefangen werden. Das gelang jedoch nicht.

Wie B.HANSEN außerdem zeigen konnte, bildet sich aus dem N-(ß-Halogen-äthyl)-piperidin in sehr kurzer Zeit das 3-Azonia-spiro[2.5]octan.

Hal = -Cl, -Br

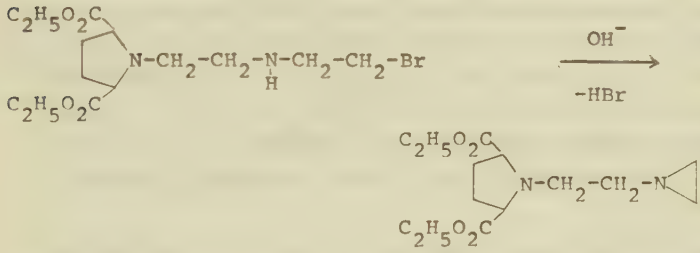
Entsprechende Spiroverbindungen könnten demnach auch aus ß-Bromäthyl-pyrrolidinverbindungen entstehen.

Die Versuche, den N-(ß-Halogen-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicar-

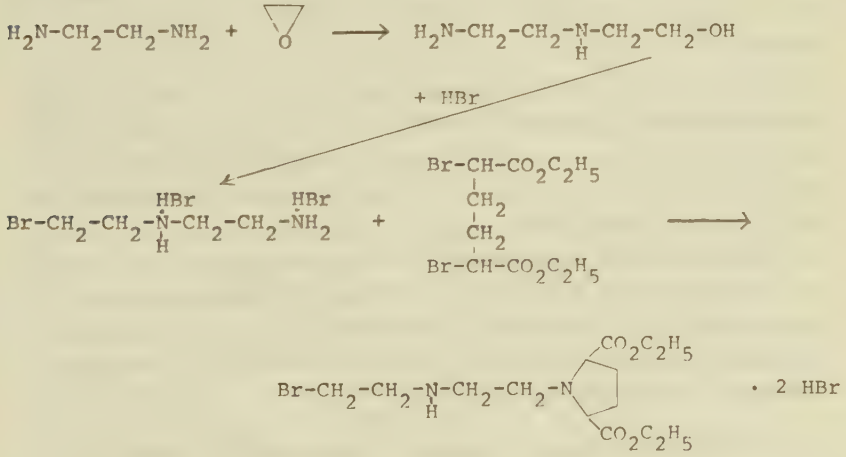
bonsäurediäthylester darzustellen, wurden daher abgebrochen.

3.1.3.4. Aziridinringbildung an N-[ß-(ß'-Bromäthyl)-amino-äthyl]-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester

Durch Einwirkung von Alkali (75) auf N-[ß-(ß'-Bromäthyl)-amino-äthyl]-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester sollte der N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester dargestellt werden.



Zur Synthese der Ausgangssubstanz wurde deshalb 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester mit N-(ß-Bromäthyl)-äthylendiamin-Dihydrobromid umgesetzt, das man aus Äthylendiamin und Äthylenoxid (76) über das N-(ß-Hydroxyäthyl)-äthylendiamin mit HBr erhält (77).



als Lösungsmittel wurden Benzol bzw. Äthylalkohol verwendet. Als Säureakzeptor diente K_2CO_3. Selbst nach 2-tägigem Rühren

bei Rückflußtemperatur konnte zunächst keine Reaktion festgestellt werden.

Auch die freie Aminverbindung (71), also N-(ß-Bromäthyl)-äthylendiamin, reagierte in Äther oder Benzol mit dem 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester nicht.

Daraufhin wurde versucht N-(ß-Hydroxyäthyl)-äthylendiamin im Überschuß mit dem 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester umzusetzen. Obwohl anscheinend eine Umsetzung stattfand, der genannte Adipinsäureester konnte nicht mehr unverändert isoliert werden, gelang es nicht die überschüssige Ausgangskomponente N-(ß-Hydroxyäthyl)-äthylendiamin vom Reaktionsprodukt durch fraktionierte Destillation zu trennen. Eine Bromierung der Reaktionsmischung mit 65%iger HBr, um die beiden entstehenden Hydrobromide evtl. trennen zu können, mißlang ebenfalls.

Ansätze mit äquimolaren Mengen der beiden Reaktionspartner führten zu einem Produkt, dessen IR-Spektrum sehr diffus war und keine Aussagen über die Struktur zuließ. Da man ein identisches IR-Spektrum auch von einer Lösung des 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylesters in N-(ß-Hydroxyäthyl)-äthylendiamin erhielt, durfte angenommen werden, daß beide Komponenten unter den angegebenen Bedingungen nicht miteinander reagieren.

Um die Umsetzungen mit N-(ß-Bromäthyl)-äthylendiamin-Dihydrobromid in wässriger Lösung durchführen zu können, wurde ausgehend vom Adipinsäuredichlorid durch Bromierung und anschließende Hydrolyse die 2.5-Dibrom-adipinsäure hergestellt. Nach Trennung durch fraktionierte Kristallisation vom Racemat dieser Säure wurde meso-2.5-Dibrom-adipinsäure in wässriger Lösung unter Zusatz von K_2CO_3 mit N-(ß-Bromäthyl)-äthylendiamin-Dihydrobromid zusammengegeben. Auch in diesen Versuchen konnte bei erhöhten Temperaturen keine Reaktion beobachtet werden.

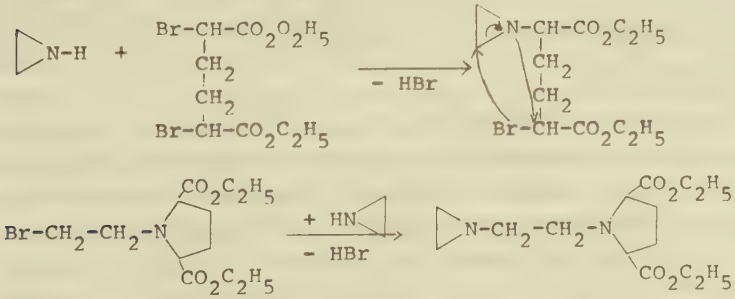
Die gewünschte Reaktion zwischen N-(ß-Bromäthyl)-äthylendiamin-Dihydrobromid und 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester trat jedoch unter deutlicher Wärmetönung ein, als Dimethylformamid als Lösungsmittel und Triäthylamin als Säureakzeptor

verwendet wurden. Nach je 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur und 60°C wurde das Reaktionsprodukt nicht isoliert, sondern sofort mit 6n NaOH behandelt. Anschließendes Filtrieren von festen Produkten und Destillation des Filtrats ergab unter anderem eine Fraktion, die im NMR-Spektrum die gleichen Signale zeigte, wie sie auch im NMR-Spektrum 1 des zu klärenden Reaktionsproduktes aus 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester und Aziridin auftraten. Da auch die Berechnungsindices und die Siedepunkte beider Produkte identisch waren, gilt es als sicher, einen zweiten Syntheseweg für die Verbindung N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester gefunden zu haben.

3.2. Über den Mechanismus der Reaktion von 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester mit Aziridin

Wie aus dem Abschnitt 3.1. hervorgeht, muß das Reaktionsprodukt aus 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester und Aziridin eine Pyrrolidinstruktur besitzen. Diese Struktur wurde hauptsächlich durch die unter 3.1.1. und 3.1.2. beschriebenen NMR-spektroskopischen Untersuchungen aufgeklärt und gestützt, sowie durch die unter 3.1.3. beschriebene direkte Synthese derselben Verbindung auf anderem Wege bewiesen.

Aus 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester und Aziridin entsteht demnach der N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester. Für die Entstehung dieses Produktes wäre folgender Reaktionsmechanismus denkbar:



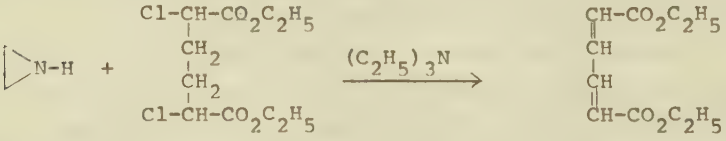
Gestützt wird diese Annahme durch Ergebnisse von H.HEINE, der bei der Reaktion von Phthaloylchlorid und Aziridin das

N-(ß-Chloräthyl)-phthalimid erhielt und aähnliche Zwischenstufen (78) annimmt. Nach normaler Substitution durch einen Aziridinring entsteht bei der hier untersuchten Reaktion durch nucleophilen Angriff des noch vorhandenen Broms an ein Aziridinkohlenstoff unter Ringöffnung zunächst eine isomerisierte Form. Nochmalige Substitutionsreaktion dieser isomerisierten Zwischenverbindung mit Aziridin führt dann letztlich zum N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester.

3.3. Unterschiedliches Reaktionsverhalten von 2.5-Dibrom- bzw. 2.5-Dichlor-adipinsäurediäthylester mit Aziridin

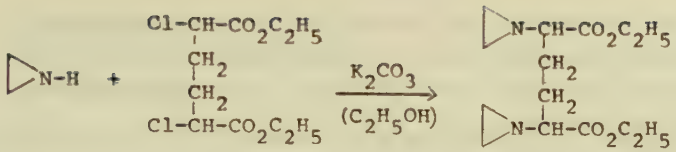
Es sollte erwartet werden, daß auch der 2.5-Dichlor-adipinsäurediäthylester mit Aziridin analog zu N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester reagiert.

Nach der Reaktion von Aziridin und 2.5-Dichlor-adipinsäurediäthylester in Triäthylamin als Lösungsmittel konnte jedoch aus dem dunkelgefärbten Reaktionsprodukt nur trans-trans-Muconsäurediäthylester isoliert werden.



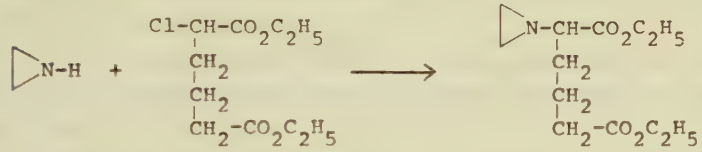
Diese Halogenwasserstoffabspaltung konnte unter den gleichen Reaktionsbedingungen beim Dibromester nicht beobachtet werden (s. Abschn. 3.2.).

Bei Durchführung der Reaktion von Aziridin und 2.5-Dichlor-adipinsäure-diäthylester in Äthylalkohol mit K_2CO_3 als Säureakzeptor wurde dagegen anscheinend der 2.5-Bis-aziridino-adipinsäure-diäthylester erhalten. Dafür spricht die Elementaranalyse und sein chemisches Verhalten. Obwohl ein verstärktes Aziridin-Protonen-Signal beobachtet wird, ist das NMR-Spektrum jedoch nicht eindeutig.



Diese Bis-aziridinoverbindung besitzt im Gegensatz zum N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester, der aus 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester und Aziridin entstand, gute Vernetzereigenschaften.

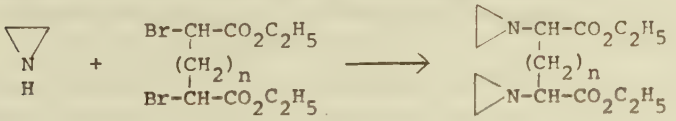
Um die Unterschiede im Reaktionsverhalten der Brom- und Chloradipinsäurediäthylester mit Aziridin zu untersuchen, wurde in diesem Zusammenhang auch der 2-Chlor-adipinsäurediäthylester mit Aziridin umgesetzt.



IR- und NMR-spektroskopische Befunde zeigten, daß hierbei der 2-Aziridino-adipinsäurediäthylester gebildet wurde.

3.4. Umsetzung von 2.6-Dibrom-pimelinsäure- und 2.7-Dibrom-korksäure-diäthylester mit Aziridin

Aus den Abschnitten 3.1. und 3.3. geht hervor, daß 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester mit Aziridin nicht unter zweifacher Substitution reagiert, daß jedoch die entsprechende Dichlorverbindung die erwartete Substitutionsreaktion zeigt. Um zu untersuchen, ob höhere Homologe des 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylesters die gleiche Anomalie mit Aziridin zeigen, wurden 2.6-Dibrom-pimelinsäure-diäthylester und 2.7-Dibrom-korksäure-diäthylester mit Aziridin umgesetzt.



Pimelinsäure: n = 3 n = 3

Korksäure : n = 4 n = 4

In beiden Fällen konnten die Bis-aziridino-Verbindungen in guten Ausbeuten isoliert werden. Polymerisationsversuche mit 2% Diäthylsulfat ergaben feste farblose Harze, die sich bei Nachhärtung dunkel färbten.

Daraus kann gefolgert werden, daß nur der 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester anormal mit Aziridin reagiert.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die Infrarotspektren wurden mit einem BECKMAN IR 12 Infrared Spectrophotometer aufgezeichnet.

Die NMR-Spektren wurden in $CDCl_3$ mit einem VARIAN-A-60A-Kernresonanzspektrometer aufgenommen. Tetramethylsilan diente als innerer Standard.

Die Messung der Massenspektren wurde mit einem VARIAN-M-66-Massenspektrometer mit Direkteinlaßsystem bei 70 eV durchgeführt, in Klammern hier - Häufigkeit relativ zum Basispeak = 100 %.

Die Destillationsdrucke wurden mit einem Vakuummeter nach GAEDE, die Berechnungsindices mit einem ZEISS-Refraktometer bestimmt.

Die mittleren Molekulargewichte der Homopolymerisate wurden mit einem MECHROLAB VAPOR PRESSURE Osmometer Model 302 bestimmt.

2. Synthese und Charakterisierung eines einheitlich aufgebauten amphoteren Ionenaustauscherharzes

2.1. Darstellung der Monomeren:

2.1.1. Synthese der Vernetzersubstanz 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester

a) $\triangle^{2.6}$-Cyclohexadien-1.2-dicarbonsäuredimethylester (25):

Die Substanz wurde nach A.v.BAEYER (82) durch Reduktion von Phthalsäure, Isomerisierung des Reduktionsproduktes und anschließende Veresterung mit Methanol dargestellt.

b) Anlagerung von Aziridin an $\triangle^{2.6}$-Cyclohexadien-1.2-dicarbonsäuredimethylester:

21 g (0.11 Mol) $\triangle^{2.6}$-Cyclohexadien-1.2-dicarbonsäuredimethylester wurden mit 100 ml (2 Mol) Aziridin vermischt. Die Mischung wurde 1 Tag bei Raumtemperatur behandelt und anschließend 2

Tage am Rückfluß gekocht (75°C Glycerinbadtemperatur). Nach entsprechender Aufarbeitung erhielt man bei der Destillation zwischen 70 und 106°C (0.01 mm Hg) 4 Fraktionen mit folgenden Brechungsindices:

n_D^{20} = 1.5043; 1.5038; 1.4955; 1.492 / Ausb.: 12.4 g (40% d.Th.)

Für die letzte Fraktion ($Kp_{0.01}$:106°C) ergaben sich folgende Analysenwerte (3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester) :

$C_{14}H_{22}N_2O_4$ für	Ber. C 59.57	H 7.8	N 9.93
2 Aziridingruppen (282)	Gef. C 59.1	H 7.42	N 9.94

2.1.2. 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester

Ansatz 1: 4 g (0.02 Mol) flüssiger $\Delta^{2.6}$-Cyclohexadien-1.2-dicarbonsäuredimethylester wurden mit 50 ml (1 Mol) Aziridin vermischt und die Mischung 8 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Es trat langsame Verfärbung der Lösung nach hellgelb ein. Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde der Überschuß an Aziridin am Vakuum abgezogen. Anschließende Destillation im Feinvakuum ergab mehrere Fraktionen des Produktes mit unterschiedlichen Brechungsindices. Die letzte Fraktion stellte eine gelbliche, viskose Flüssigkeit dar und wurde wie folgt charakterisiert:

$KP._{0.1}$: 130-135°C	n_D^{20} = 1.497
Analysenwerte für N :	Ber.: 10 % (2 Aziridingruppen)
$C_{12}H_{17}NO_4$ (239)	5.86 % (1 Aziridingruppe)
	Gef.: 5.91 %

Ansatz 2: 19.6 g (0.1 Mol) $\Delta^{2.6}$-Cyclohexadien-1.2-dicarbonsäuredimethylester wurden mit 100 ml (2 Mol) Aziridin vermischt und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des überschüssigen Aziridins und anschließender Destillation wurden die gleichen Resultate wie bei Ansatz 1 erhalten. Die vier aufgefangenen Fraktionen hatten die Brechungsindices :

n_D^{20} = 1.5068; 1.5063; 1.4999; 1.4986 /Ausb.: 9 g = 37.6 %

Die Analysenwerte für Stickstoff der letzten Fraktion ergaben:

($Kp._{0.1}$: 130-132°C) : Ber.: 5.86 % N (1 Aziridinring)
$C_{12}H_{17}NO_4$ (239) Gef.: 5.97 % N

2.1.3. Versuche zur Darstellung von 2-Aziridino-cyclohexan-1-carbonsäuremethylester

a) Δ^1-Cyclohexen-1-carbonsäuremethylester (25):

Die Substanz wurde über das Cyclohexencarbonitril (83) dargestellt.

Bessere Ausbeuten bis zu 70 % d.Th. erhielt man nach einer Patentvorschrift (37) ausgehend von Cyclohexancarbonsäure.

b) Versuche zur Anlagerung von Aziridin an Δ^1-Cyclohexen-1-carbonsäuremethylester:

Ansatz 1 : 8.4 g (0.06 Mol) flüssiger 1-Cyclohexen-1-carbonsäuremethylester wurden mit 50 ml (1 Mol) Aziridin versetzt und 8 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Es trat leichte Verfärbung des Reaktionsgemisches ein, aber der eingesetzte Ester wurde unverändert bei gleichem Siedepunkt und Brechungsindex zurückgewonnen. ($Kp._{16}$: 83-85°C ; n_D^{20} = 1.472).

Ansatz 2 : 8.4 g (0.06 Mol) Δ^1-Cyclohexen-1-carbonsäuremethylester wurden mit 50 ml (1 Mol) Aziridin versetzt. Die Mischung wurde 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, danach 2 kleine Stücken Natriummetall als Katalysator hinzugegeben. Das Natrium löste sich auf, die Lösung färbte sich gelb und kleine Flocken eines polymeren Niederschlages fielen aus. Dieser Niederschlag wurde isoliert und konnte als Polyäthylenimin identifiziert werden. Auch hier wurde der eingesetzte Ester unverändert zurückerhalten.

Ansatz 3 : Unter Beibehaltung der Molverhältnisse von Ansatz 2 wurde eine neue Mischung bei erhöhter Temperatur behandelt. Es wurde 5 Tage unter Rückfluß gekocht (75°C Glycerinbadtemperatur), doch auch dadurch trat keine Veränderung der Ausgangssubstanz ein.

2.1.4 ß-Aziridino-propionsäuremethylester:

Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift von H.BESTIAN (31)

dargestellt.

2.2. Polymerisations- und Copolymerisationsversuche :

2.1.1. Homopolymerisation von 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester (A) und Copolymerisation mit ß-Aziridino-propionsäuremethylester (B) :

a) Homopolymerisation von A :

2 g A wurden bei Raumtemperatur in wenig trockenem Benzol gelöst und zu der Lösung 2 Tropfen 20 %iges Diäthylsulfat (in Benzol) gegeben. Nach 20 bis 30 Sekunden trat Wärmeentwicklung ein. Die Lösung wurde 20 Stdn. auf 70°C erhitzt. Darauf wurde 10 Stdn. bei 110°C nachgehärtet. Es entstand ein hartes, gelb gefärbtes Produkt, das völlig unlöslich und nicht quellbar war.

b) Copolymerisation von A mit B :

2.39 g (0.01 Mol) A und 2.82 g (0.01 Mol) B wurden bei 60°C in der Menge Benzol gelöst, die nötig war, eine klare Lösung zu erhalten. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und dann 2 Gew.% Diäthylsulfat in Benzol (20 Vol.%ige Lösung) zugesetzt. Der Ansatz wurde im offenen Reagensglas auf 110° erhitzt. Nach mehreren Stunden war er zu einem harten und spröden, braunen Produkt polymerisiert. Anschließend wurde 10 Stdn. bei 110°C nachgehärtet.

Nach dem gleichen Verfahren wurden A und B im Molverhältnis 1:5, 1:4, 1:3 und 1:2 copolymerisiert. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2, S. 13 angegeben.

2.2.2. Copolymerisation von 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester (A) und 6-Aziridino-Δ^1-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester (C) :

Copolymerisate von A und C wurden nach dem unter 2.2.1. b) beschriebenen Verfahren in Molverhältnissen von 1:1.7, 1:1.86, 1:2.5, 1:3 und 1:4 dargestellt. Die Versuchsdaten sind in Tabelle 3, S. 16 angegeben.

2.3. Verseifung der Estergruppen des in Tabelle 3 aufgeführten Copolymerisats 4 :

Das in der Tabelle 3 aufgeführte Versuchsprodukt 4 (Copolymerisat aus 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäuredimethylester und 6-Aziridino-Δ^1-cyclohexen-1.2-dicarbonsäuredimethylester) wurde in einer Schlagmühle auf eine maximale Korngröße von 0.5 mm zerkleinert. Das amphotere Harz wurde durch 2 stündiges Rühren bei Raumtemperatur und anschließendes 2 stündiges Kochen in 20 %iger methanolischer KOH verseift.

2.4. Messungen :

2.4.1. Vorbehandlung des für die Messungen bestimmten Harzes:

Nach der alkalischen Hydrolyse der Estergruppen wurde das Harz nach abwechselnder Behandlung mit 1n HCl und 1n NaOH in einer Säule mit Wasser annähernd neutral gewaschen und anschließend mit einer 1n Ammoniumacetat-Lösung (80) beschickt. Nach erneutem Waschen mit Wasser, bis keine NH_4^+-Ionen mehr im Eluat mit Ninhydrin (81) nachweisbar waren, wurde das Harz gegen destilliertes Wasser elektrodialysiert. Die Elektrodialyse wurde nach 3 Tagen abgebrochen als der Stromdurchgang durch die Dialysierzelle auf den Wert abgesunken war, der auch erreicht wurde, wenn die Dialysierzelle nur mit destilliertem Wasser gefüllt war. Dann wurde das Harz an der Luft getrocknet. Von einer kleinen Probe wurde der restliche Wassergehalt durch Trocknen bei 1 Torr und 50°C über P_2O_5 ermittelt.

2.4.2. Bestimmung des Basenbindungsvermögens nach dem batch-Verfahren :

Eine genau abgewogene, nach 2.4.1. vorbehandelte Harzprobe wurde mit 50 ml n/10 KOH in 1n KCl 48 Stunden lang unter gelegentlichem Schütteln in einem dicht verschlossenen Polyäthylengefäß stehen gelassen. Die Rücktitration erfolgte mit n/10 HCl. Das Meßergebnis wurde auf 1 g trockenes Harz bezogen.

2.4.3. Bestimmung des Ionenbindungsvermögens

Genau abgewogene, nach 2.4.1. vorbehandelte Harzproben (30 mg)

wurden mit 1 ml destilliertem Wasser übergossen und in Polyäthylengefäßen zum Vorquellen 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann wurden je 30 ml 0.01 m Me^{2+}-chlorid-Lösung in 0.05 m K-biphthalat-Puffer eines bestimmten pH-Wertes dazugegeben. Die Gefäße wurden gelegentlich geschüttelt. In Zeitabständen von 5, 24, 48 Stunden und 12 Tagen wurden jeweils 5 ml Lösung entnommen. Der Restgehalt an Metallionen in diesen Lösungen wurde komplexometrisch bestimmt. Nach der letzten Entnahme wurde der pH-Wert der restlichen Lösungen elektrometrisch kontrolliert. Die vom Harz aufgenommenen Metallionenmengen E wurden aus den durch Titration ermittelten Werten nach folgender Gleichung berechnet:

$$E = A - \left[\sum_{i=1}^{n} x_i + (6.2 - n)\, x_n\right] \qquad [mMol]$$

A = Anfangsgehalt der Lösung in mMol

x_i = Ergebnisse der ersten bis n-ten Titration in mMol (Gehalt von je 5 ml der Lösung)

Die Meßwerte wurden auf 1 g trockenes Harz bezogen und graphisch ausgewertet (s. Abb. 2 bis 4).

Die Ergebnisse der maximalen Metallionenaufnahme bei Gleichgewichtseinstellung in den verschiedenen pH-Bereichen wurden in der Tabelle 5, Seite 27 zusammengefaßt und in Abb. 6, Seite 28 graphisch wiedergegeben (Harz A).

2.4.4. Bestimmung des Schüttvolumens :

Zur Bestimmung des Schüttvolumens wurden ca. 200 mg Harz mit McIlvain-Puffer 0.5 m konstanter Ionenstärke (47) im pH-Bereich 2.2 bis 8 behandelt. Für die Quellungsmessung bei pH 1 und pH 2 wurde ein 0.2n KCl/0.2n HCl-Puffer benutzt. Als Meßgefäße dienten graduierte Röhrchen (hergestellt aus Halbmikrobüretten mit 1/50 Teilung), an die an der Oberseite ein etwa 100 ml fassendes Vorratsgefäß angeschmolzen war. Die Bestimmung des Schüttvolumens erfolgte so, daß eine Suspension des Harzes in der jeweiligen Pufferlösung in das Meßröhrchen eingeschlämmt wurde und das Gefäß nach ca. 24 Stunden mit Hilfe eines Vibrators so lange geschüttelt wurde, bis sich das Volumen des Harzes

nicht mehr veränderte. Der pH-Wert der überstehenden Pufferlösungen wurde vor und nach der Messung elektrometrisch überprüft. Der letztere Wert diente als Bezugswert. Die Meßdaten wurden auf ml/g umgerechnet. Zur Untersuchung der Schrumpfungserscheinungen (s. Tabelle 7, S. 32) wurden die Schüttvolumina des Harzes in Wasser, in Kaliumhiphthalat-Puffer bei pH 6 und in der mit Cu^{2+}-komplexierten Form bei pH 6 in der gleichen Weise bestimmt. Die Meßergebnisse wurden wiederum auf ml/g umgerechnet.

3. Zur Reaktion von 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester mit Aziridin und Strukturaufklärung des Reaktionsproduktes

3.1. N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester :

a) 54 g (0.15 Mol) 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester (57) (Mesoform, Schmp. 66°) werden bei tiefen Temperaturen in 208 ccm (1.5 Mol) Triäthylamin gelöst. Bei -50° werden 51 ccm (1 Mol) trockenes Aziridin portionsweise unter Schutzgas N_2 hinzugegeben. Die Temperatur wird innerhalb ca. 20 Stdn. bis auf +5° erhöht. Bei dieser Temperaturstufe wird 15 Stdn. gerührt. Nach Zugabe von 100 ccm trockenem Äther wird filtriert. Die flüchtigen Anteile werden i. Vak. bei ca. +5° entfernt. Zum Rückstand werden erneut 100 ccm Äther gegeben. Nach eintägigem Aufbewahren bei -10° wird dekantiert und der Äther abgezogen. Das Rohprodukt wird zweimal über festem NaOH im Feinvak. destilliert. N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester ist eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit.

n_D^{20} 1.4676, $Sdp._{0.001}$ 85-86°. Ausb. 30.5 g (72%).

b) 32.9 g (0.1 Mol) N-(ß-Bromäthyl)-äthylendiamin·2HBr (76, 77) werden in 100 ccm Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 69.3 ccm (0.5 Mol) Triäthylamin und 10.8 g (0.03 Mol) 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester wird die Mischung 10 Stdn. bei Raumtemperatur kräftig gerührt, dann 3 Stdn. auf 60° er-

hitzt. Dem Filtrieren nach Abkühlung schließt sich die Behandlung des gelben Filtrats mit 50 ccm 6n NaOH bei 50° an. Nach kurzzeitiger Erhöhung der Temperatur auf 80° folgt das Abziehen der flüchtigen Anteile. Danach wird mit Äther mehrmals extrahiert. Die Ätherextrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend einer Destillation i. Feinvak. unterworfen. Es wird u.a. eine Fraktion erhalten mit:

n_D^{20} 1.4675, $Sdp._{0.001}$ 84-85°. Ausb. 1.2 g (14%).

$C_{14}H_{24}N_2O_4$ (284.3)	Ber. C 59.13	H 8.51	N 9.85
	Gef. C 59.08	H 8.40	N 9.77

Massenspektrum: m/e : 284(26) $C_{14}H_{24}N_2O_4$, M^+; 285(7),$(M+1)^+$; 228(42), $C_{11}H_{18}NO_4$; 214(11), $C_{10}H_{16}NO_4$; 211(100), $C_{11}H_{19}N_2O_2$; 169(10), $C_9H_{15}NO_2$; 155(3), $C_8H_{13}NO_2$; 142(17), M^{2+}; 70(27), C_4H_8N; 56(17), C_3H_6N.

NMR-Spektrum: τ = 5.84 (4H,q,J=7.2Hz; $C\underline{H}_2$-O), 6.47 (2H,m; N-$C\underline{H}$-CO_2R im Pyrrolidinring), 6.97 (2H,m; Pyrrolidin-N-$C\underline{H}_2$), 7.65 (2H,m; Aziridin-N-$C\underline{H}_2$), 7.92 (4H,m; Pyrrolidin-$C\underline{H}_2$), 8.73 (6H,t,J=7.2Hz; $C\underline{H}_3$-CH_2-O).

Mol.-Gew. 286 (kryoskop. in Benzol)
294 (dampfdruck-osmometr.)

3.2. Darstellung von ß.ß'Bis-aziridino-adipinsäurediäthylester durch Analgerung von Aziridin an trans-trans-Muconsäure-diäthylester

3.2.1. trans-trans-Muconsäure-diäthylester:

Die Substanz wurde nach P.C.GUHA und D.K.SANKHARAN (57) aus trans-trans-Muconsäure, die man aus 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester durch HBr-Abspaltung in methanolischer Kalilauge isolieren konnte, über das Säuredichlorid und durch anschließende Behandlung mit Äthanol dargestellt. Die Ausbeuten betrugen nach diesem Verfahren nur etwa 20 % d.Th. Der Ester ist eine feste Substanz, die nach Umkristallisieren aus Alkohol in Form langer, farbloser Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 62°C erhalten werden konnte.

3.2.2. Anlagerung von Aziridin an trans-trans Muconsäure-diäthylester :

Die Anlagerungsreaktionen mit Aziridin wurden in einem 500 ml--4-Halskolben durchgeführt, der mit Rührer, Thermometer, Gaseinleitung und einem Rückflußkühler versehen war, wobei letzterer auch als Gasausleitung fungierte. Das Reaktionsgefäß wurde mit Stickstoff gespült, der vorher eine Trockenapparatur mit Blasenzähler passierte.

Ansatz: 3.9 g (0.02 Mol) trans-trans-Muconsäure-diäthylester wurden in 50 ml (1 Mol) Aziridin gelöst und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die zunächst farblose Lösung färbte sich unter leichter Wärmetönung wenige Minuten nach Zugabe des Aziridins hellgelb. Nach 2 Tagen nahm die Lösung braune Farbe an, die sich nach weiterer Reaktionszeit nicht vertiefte.

Überschüssiges Aziridin wurde nach 3 Tagen abgezogen. Der braune flüssige Rückstand wurde zweimal destilliert, wobei eine farblose, ölige Flüssigkeit mit einheitlichem Siedepunkt bei 73-75°C (0.001 mm Hg) erhalten wurde.

n_D^{20} = 1.4655 Ausbeute: 2.5 g (44.2 % d.Th.)

$C_{14}H_{24}N_2O_4$ (284.3) Ber. C 59.13 H 8.51 N 9.85
Gef. C 59.05 H 8.84 N 9.74

3.3. N-Methyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester:

17.9 g (0.05 Mol) 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester (Mesoform, Schmp. 66°) wurden in abs. Benzol gelöst. In die gekühlte Lösung wurde Methylamin im Überschuß eingeleitet, das aus dem Aminhydrobromid durch Einwirkung von NaOH erhalten wurde. Die Mischung wurde 12 Stdn. bei Raumtemperatur und dann 3 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlung wurden ausgefallene feste Stoffe (Methylamin-Hydrobromid) abgetrennt. Vom Filtrat wurde im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde langsam mit Äther versetzt, wobei sich ein Öl absetzte (Diamide). Die klare Ätherphase wurde vorsichtig dekantiert. Nach Abziehen des Äthers wurde der Rückstand im

Vakuum destilliert. Bei 11 Torr ging eine farblose Flüssigkeit über mit einem Siedepunkt von 143-145°C.

Ausbeute: 3.6 g (32 % d.Th.)

$C_{11}H_{19}NO_4$ (229)	Ber. C 57.63	H 8.29	N 6.12
	Gef. C 57.28	H 8.51	N 6.32

NMR-Spektrum : τ = 5.84 (4H,q,J = 7.2 Hz; $OC\underline{H}_2$), 6.96 (2H,m; N-$C\underline{H}$-CO_2R im Pyrrolidinring), 7.55 (3H,s; N-$C\underline{H}_3$), 7.94 (4H,m; Pyrrolidin-$C\underline{H}_2$), 8.73 (6H,t,J = 7.2 Hz; $C\underline{H}_3$-CH_2-O).

3.4. 1.2.-Bis-[2.5-diäthoxycarbonyl-pyrrolidinyl-(1)]-äthan :

18 g (0.3 Mol) Äthylendiamin und 15 g K_2CO_3 werden in einer Lösung von 18 g (0.05 Mol) 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester und 100 ml Benzol suspendiert. Nach 5stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird die Mischung 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wird, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält ein gelbes, viskoses Oel, n_D^{20} 1.5073

Ausbeute 1.7 g (15 %).

$C_{22}H_{36}N_2O_8$ (456)	Ber. C 57.89	H 7.89	N 6.14
	Gef. C 57.40	H.7.91	N 6.24

NMR-Spektrum : τ = 5.84 (8H,q,J = 7.2 Hz; $OC\underline{H}_2$), 6.50 (4H,m; N-$C\underline{H}$-CO_2R im Pyrrolidinring), 7.06 (4H,s; N-$C\underline{H}_2$), 7.93 (8H,m; Pyrrolidin-$C\underline{H}_2$), 8.72 (6H,t,J = 7.2 Hz; $C\underline{H}_3$-CH_2-O).

3.5. N-(ß-Dimethylamino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester :

6.2 g (0.07 Mol) N.N-Dimethyl-äthylendiamin (85) werden mit 9 g (0.025 Mol) 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester unter Kühlung in 45 ml Benzol gelöst. Die Mischung wird 12 Stdn. bei Raumtemperatur und 3 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlung wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der ölige Rückstand wird mit Äther versetzt, wobei feste, braune Produkte ausfallen, die abfiltriert werden. Das Filtrat wird von Äther befreit und i.Vak. destilliert. N-(ß-Dimethylamino-äthyl)-

-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester ist eine hellgelbe Flüssigkeit,

Sdp.$_1$ 165-168°. Ausb. 2,2 g (13 %).

$C_{14}H_{26}N_2O_4$ (286) Ber. C 58.74 H 9.09 N 9.79
Gef. C 58.54 H 8.84 N 9.96

3.6. N-Allyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester :

14.4. g (0.04 Mol) 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester wurden in abs. Benzol gelöst. In die gekühlte Lösung wurden portionsweise 8.55 g (0.15 Mol) Allylamin zugetropft. Die Reaktion und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde wie unter 3.3. beschrieben durchgeführt. Das Destillat bestand aus 3 Fraktionen, von denen die erste als N-Allyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester identifiziert wurde.

Sdp.$_{13}$ 155-158°, n_D^{20} 1.4630 Ausbeute : 2.3 g (23 % d.Th.)

$C_{13}H_{21}NO_4$ (255) Ber. C 61.17 H 8.24 N 5.49
Gef. C 60.64 H 8.08 N 5.64

3.7. Umsetzung von N-Allyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester (A) mit Aziridin :

Ansatz 1 : 1.27 g (0.005 Mol) A wurden in 10 ml (0.2 Mol) Aziridin gelöst. Bei Raumtemperatur wurde 6 Stdn. und anschließend unter Rückfluß 10 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung des Ansatzes ergab unverändertes Anfangsprodukt.

Ansatz 2 : Nach der Behandlung der obigen Reaktionsmischung am Rückfluß wurde Na als Katalysator hinzugegeben und weiter 3 Tage bei ca. 70° Badtemperatur gerührt. Das isolierte Endprodukt besaß einen höheren N-Gehalt. Im NMR-Spektrum traten bei τ = 7.63 Aziridinprotonen auf, allerdings war auch die Allylgruppierung zwischen τ 3.7-5.15 nachweisbar. Es gelang nicht die Aziridinverbindung von der Ausgangssubstanz zu trennen.

3.8. Umsetzung von N-(ß-Brom-äthyl)-phthalimid (B) mit Aziridin :

10.2 g (0.04 Mol) B wurden in 100 ml Benzol gelöst. Nach Zugabe von 14 g K_2CO_3 wurden 10 ml Aziridin in die Lösung eingetropft. Die Mischung wurde 3 Tage bei Raumtemperatur und nach erneuter Zugabe von 10 ml Aziridin 2 Tage am Rückfluß gerührt. Das gelbe, ölige Reaktionsprodukt konnte nach Entfernung des Lösungsmittels nicht destilliert werden, da die entstandene Substanz sofort unter Bildung von N.N'-Bis-[ß-(phthaloylamino)-äthyl]-piperazin verharzte.

$C_{24}H_{24}N_4O_4$ (432)

IR-Spektrum : 2810, 1630, 1530 cm^{-1} (charakteristische Banden für Piperazin).

NMR-Spektrum : Multipletts bei 8.3 und 8.85 τ (Aziridin-Protonen) und zwischen 7 und 8 τ (Piperazin-Protonen).

Massenspektrum : m/e: 272 (55) $C_{15}H_{18}N_3O_2$; 216 (10) $C_{12}H_{12}N_2O_2$; 174 (10) $C_{10}H_8NO_2$; 160 (100) $C_9H_6NO_2$.

3.9. Umsetzung von 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester (C) mit N-(ß-Amino-äthyl)-aziridin (D) (67) :

Ansatz 1 : 36 g (0.1 Mol) C und 16.4 g (0.19 Mol) D in 150 ml Triäthylamin

Ansatz 2 : 5.4 g (0.015 Mol) C und 4.1 g (0.05 Mol) D in 25 ml Benzol

Ansatz 3 : 5.4 g (0.015 Mol) C , 4.1 g (0.05 Mol) D und 2.8 g K_2CO_3 in 30 ml C_2H_5OH

Aus allen 3 Ansätzen konnten nach entsprechender Reaktionsdauer und Aufarbeitung nur polymere Produkte isoliert werden.

3.10. N-Benzyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester (E) :

25 g (0.07 Mol) 2.5-Dibrom-adipinsäurediäthylester wurden in 100 ml Benzol gelöst und die Lösung auf 80°C erhitzt. 24.5 g (0.23 Mol) Benzylamin wurden unter Rühren hinzugegeben. Nach 24-stündiger Reaktion am Rückfluß wurde die Mischung abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und der ölige Rest destilliert.

$Sdp._{0.8}$ 172-173° , Ausbeute: 14.8 g (70 % d.Th.)

$C_{17}H_{23}NO_4$ (305) Ber. C 66.81 H 7.53 N 4.59
Gef. C 66.43 H 7.34 N 4.41

3.11. Pyrrolidin-2.5-Dicarbonsäurediäthylester (F) :

12.2 g (0.04 Mol) E wurden in 150 ml C_2H_5OH gelöst. Nach Zugabe von 2.3 g Pd/Kohle wurde die Lösung bei 20° und 25 Atm. 3 1/2 Stdn. im Autoklaven hydriert. Nach schneller Abkühlung, Filtration und Eindampfen der Reaktionslösung wurde das Endprodukt destilliert.

$Sdp._{0.6}$ 128-130° , Ausbeute: 4.5 g (52 % d.Th.)

$C_{10}H_{17}NO_4$ (215) Ber. C 55.81 H. 7.90 N 6.51
Gef. C 56.01 H 7.73 N 6.70

NMR-Spektrum: τ = 5.84 (4H,q,J=7.2 Hz; $OC\underline{H}_2$), 6.2 (2H,m; N-$C\underline{H}$-CO_2R im Pyrrolidinring), 6.82 (1H,s; N-$\underline{H}$), 7.95 (4H,m; Pyrrolidin-$C\underline{H}_2$), 8.73 (6H,t,J=7.2 Hz; $C\underline{H}_3$-CH_2-O).

3.12. N-Vinyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester (G) :

4.3 g (0.02 Mol) F wurden mit 30 ml Vinylacetat, 0.5 g $Hg(CH_3COO)_2$ und 2 Tropfen H_2SO_4 vermischt und 3 Tage am Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde filtriert, das überschüssige Vinylacetat abgezogen und der Rückstand in $CHCl_3$ aufgenommen. Nach Entfernung von $CHCl_3$ wurde im Vakuum destilliert, wobei man eine gelbe Flüssigkeit erhielt.

$Sdp._{0.2}$ 168-170°, Ausbeute: 1 g (21 % d.Th.)

$C_{12}H_{19}NO_4$ (241) Ber. C 60.10 H 7.88 N 5.81
Gef. C 59.87 H 7.70 N 5.64

3.13. Umsetzung von N-Vinyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäurediäthylester (G) mit Aziridin :

0.6 g (0.0025 Mol) G wurden in 10 ml Aziridin gelöst. Nach mehrtägigem Kochen am Rückfluß, auch unter Zugabe von Na, konnte keine Veränderung des Ausgangsproduktes festgestellt werden.

3.14. Umsetzung von N-Vinyl-pyrrolidinon mit Aziridin :

11.2 g (0.1 Mol) N-Vinyl-pyrrolidinon wurden in 20 ml Aziridin gelöst und die Lösung 3 Tage am Rückfluß gerührt. Auch nach Zugabe von Na als Katalysator wurde das Ausgangsprodukt unverändert zurückerhalten.

3.15. 2.5-Bis-aziridino-adipinsäure-diäthylester

13.5 g (0.05 Mol) 2.5-Dichlor-adipinsäure-diäthylester (86) werden in 120 ml abs. Äthanol gelöst. Unter Kühlung und Schutzgas N_2 werden 21 g (0.15 Mol) K_2CO_3 und 21.5 g (0.5 Mol) Aziridin eingetragen. Nach 5-stdg. Rühren bei 20° wird die Mischung ca. 50 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Entfernen der flüchtigen Anteile des Filtrats, zuletzt im Feinvak., werden 50 ml trockener Äther zugegeben. Es fallen polymere Produkte aus, von denen dekantiert wird. Der Äther wird entfernt, dann folgt fraktionierte Destillation im Feinvak. Das Produkt geht als gelbes, zähes Öl über.

$Sdp._{0.07}$ 120-122°, n_D^{20} 1.4790, Ausbeute 1 g (7%).

$C_{14}H_{24}N_2O_4$ (284.3)	Ber. C 59.13	H 8.51	N 9.85
	Gef. C 59.36	H 8.24	N 9.43

3.16 2-Aziridino-adipinsäure-diäthylester :

9.4 g (0.04 Mol) 2-Chlor-adipinsäure-diäthylester (86) werden in 100 ml absol. Äthanol gelöst und unter Schutzgas mit 16 g K_2CO_3 und 21.5 g (0.5 Mol) Aziridin vermischt. Die Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung des Produktes entsprechen der Darstellung des obigen Bisaziridinproduktes. Auch 2-Aziridino-adipinsäure-diäthylester ist eine ölige Flüssigkeit.

$Sdp._{0.001}$ 79°, n_D^{20} 1.4470, Ausbeute 2.5 g (26 %).

$C_{12}H_{21}NO_4$ (243)	Ber. C 59.26	H 8.64	N 5.76
	Gef. C 58.92	H 8.80	N 5.21

3.17. 2.6-Bis-aziridino-pimelinsäure-diäthylester

42 g (0.115 Mol) 2.6-Dibrom-pimelinsäure-diäthylester (87) werden bei tiefen Temperaturen in 208 ml (1.5 Mol) Triäthyl-

amin gelöst und portionsweise mit 51 ml (1 Mol) Aziridin versetzt. Die Mischung wird, wie oben beschrieben, behandelt und aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt wird zweimal destilliert. Es zeigt einen Siedepunkt von 95-97° (0.01 mm Hg) und ist eine farblose ölige Flüssigkeit.

n_D^{20} 1.4658, Ausbeute 18.3 g (54%).

$C_{15}H_{26}N_2O_4$	(298.3)	Ber. C 60.38	H 8.78	N 9.38
		Gef. C 59.27	H 8.59	N 8.92

3.18. 2.7-Bis-aziridino-korksäure-diäthylester :

58.2 g (0.15 Mol) 2.7-Dibrom-korksäure-diäthylester (87) werden in 208 ml Triäthylamin bei tiefen Temperaturen gelöst und mit 51 ml Aziridin versetzt. Der 2.7-Bis-aziridino-korksäure-diäthylester wird in der üblichen Weise isoliert und ist eine farblose Flüssigkeit.

n_D^{20} 1.4645, $Sdp._{0.001}$ 110°. Ausbeute 29.2 g (62%).

$C_{16}H_{28}N_2O_4$	(312.3)	Ber. C 61.49	H 8.97	N 8.97
		Gef. C 61.41	H 8.38	N 8.91

NMR-Spektrum : τ = 5.75 (4H, q, J = 7.2 Hz; $OC\underline{H}_2$), 7.93 (2H, m; $-C\underline{H}$), 8.17 (8H, m, $-C\underline{H}_2$), 8.46 (4H) und 8.76 (4H) (2m; Aziridin-$C\underline{H}_2$), 8.71 (6H, t, J = 7.2 Hz; Ester-$C\underline{H}_3$).

D. ZUSAMMENFASSUNG

Es war ein Ziel der Arbeit, ein neues amphoteres Ionenaustauscherharz aus Aziridin-carbonsäureestern zu synthetisieren, das möglichst einheitlich aufgebaut ist und daher für die Säulenchromatographie geeignet sein könnte. Da eine strukturelle Einheitlichkeit nur erreicht werden kann, wenn auch der Vernetzer amphotere Eigenschaften aufweist, mußte eine Verbindung synthetisiert werden, die neben zwei Aziridin-Gruppen in entsprechender Stellung zwei Carbonsäureestergruppen im Molekül enthält.

Es sollten als Vernetzersubstanz und Comonomeres entsprechende Aziridin-Cyclohexanderivate eingesetzt werden. Diese waren bisher nicht bekannt. Ein aus solchen Substanzen dargestellter amphoterer Austauscher sollte charakterisiert und in Bezug auf sein Quellungsverhalten und sein pH-abhängiges Ionenbindungsvermögen untersucht werden, wobei auch der Einfluß der Cyclohexanringe auf die Eigenschaften des Harzes überprüft werden sollte.

Durch Reaktion von 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester mit Aziridin wurde im Arbeitskreis von Prof. G. MANECKE versucht, 2.5-Bis-aziridino-adipinsäure-diäthylester als eine neue Vernetzersubstanz zu synthetisieren, die es ebenfalls ermöglichen sollte einheitliche amphotere Austauscherharze herzustellen. Das aus Aziridin und 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester dargestellte Reaktionsprodukt zeigte aber überraschenderweise keine Vernetzereigenschaften, so daß angenommen werden mußte, daß die bei dieser Reaktion entstandene Substanz nicht das erwartete Bisaziridinprodukt ist. Es war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, eine Aufklärung der Reaktion zwischen 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester und Aziridin und eine Strukturuntersuchung des Umsetzungsproduktes durchzuführen.

1. Synthese des Polyampholytharzes :

Zur Darstellung der amphoteren Vernetzersubstanz wurde $\Delta^{2.6}$-Cyclohexadien-1.2-dicarbonsäure-dimethylester mit Aziridin umgesetzt. Es wurde festgestellt, daß unter Reaktions-

bedingungen bei Raumtemperatur nur eine Doppelbindung mit Aziridin reagierte. Erst bei erhöhter Temperatur (in siedendem Aziridin) wurde auch die zweite Doppelbindung im Molekül abgesättigt. Es gelang zwei neue Aziridinderivate, den 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäure-dimethylester und den 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäure-dimethylester zu isolieren. Um ein strukturähnlich aufgebautes Monomeres zu erhalten, das mit 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäure-dimethylester copolymerisiert werden sollte, wurde versucht 1-Cyclohexen-1-carbonsäure-methylester mit Aziridin zum 2-Aziridino-cyclohexan-1-carbonsäure-methylester umzusetzen. Trotz mehrfacher Versuche gelang es jedoch nicht Aziridin an die Doppelbindung in 1.2-Stellung anzulagern. Es konnten nur die Ausgangsprodukte zurückgewonnen werden. Da die Darstellung von 2-Aziridino-cyclohexan-1-carbonsäure-methylester nicht gelang, wurden Copolymerisationsversuche von 3.6-Bis-aziridino-cyclohexan-1.2-dicarbonsäure-dimethylester mit 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäure-dimethylester und Aziridino-propionsäure-äthylester durchgeführt. Die erstgenannte Monoaziridinverbindung unterscheidet sich strukturell vom Vernetzer nur dadurch, daß sie statt des zweiten Aziridinringes in 2.3-Stellung eine Doppelbindung enthält. Während die Copolymerisation des 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäure-dimethylesters mit dem Vernetzer schon bei einem Mischungsverhältnis von 2.5 : 1 harte Produkte lieferte, erhielt man im Gegensatz dazu mit Aziridino-propionsäure-äthylester erst bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 feste Produkte.

Ein Copolymerisat, das 35 Mol-% Vernetzer enthielt, wurde für weitere Untersuchungen verwendet. Ein Copolymeres mit diesem Vernetzergehalt schien auf Grund der mechanischen Eigenschaften besonders geeignet zu sein.

Nach alkalischer Verseifung der Estergruppen im Copolymerisat und Überführung des Harzes in seine Zwitterionenform durch Elektrodialyse wurde sein Basenbindungsvermögen ermittelt. Es lag bei 6.3 mÄquiv./g und damit unter dem aus den Stickstoff-Analysen berechneten theoretischen Wert von 8.6 mÄquiv./g. Diese Erscheinung wird im Gegensatz zu bisherigen Annahmen

nicht auf eine unvollständige Verseifung der Estergruppen des Harzes zurückgeführt.

Aus den Analysenergebnissen des verseiften Copolymerisats ging hervor, daß eine Zersetzungsreaktion während der Copolymerisation und während der Verseifung mit großer Sicherheit nicht eintrat. Es konnte errechnet werden, daß abweichend vom Ansatzverhältnis ca. 50 Mol-% Vernetzersubstanz in das Copolymerisat eingebaut wurde.

2. Ionenbindungsvermögen des Polyampholytharzes :

Von dem verseiften Copolymerisat aus 6-Aziridino-Δ^2-cyclohexen-1.2-dicarbonsäure-dimethylester und 3.6-Bis-aziridinocyclohexan-1.2-dicarbonsäure-dimethylester wurde das Bindungsvermögen für Kupfer-, Nickel- und Zinkionen im pH-Bereich zwischen 2.8 und 6.3 bestimmt.

Die vom Harz absorbierten Mengen an Metallionen nahmen in der Reihenfolge Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} ab, womit das Verhalten entsprechender monomerer Verbindungen richtig wiedergespiegelt wird.

Das gemessene maximale Cu^{2+}-Aufnahmevermögen des Harzes bei pH 6 beträgt ca. 5 mÄquiv./g und entspricht damit 75 % der maximalen theoretischen Aufnahmefähigkeit und gleichzeitig der Erwartung, daß dieser Wert wegen des Carboxylgruppen-Überschusses im Harz nur ca. 2/3 des Basenbindungsvermögens betragen dürfte.

Die Aufnahmegeschwindigkeit des untersuchten Harzes für die Metallionen war abhängig vom pH-Wert der Metallsalzlösungen. Außer im pH-Bereich 4.2 bis 5 traten schnelle Gleichgewichtseinstellungen innerhalb von 10 Stunden bis zwei Tagen ein. Es konnte gezeigt werden, daß die unterschiedlichen Aufnahmegeschwindigkeiten teilweise quellungsbedingt sind.

Trotz des starken Einbaus von Vernetzersubstanz in das Copolymerisat (ca. 50 Mol-%) waren die Quellungseigenschaften des Harzes gut. Die Kurve der Schüttvolumina zeigt bei pH 3 ein Minimum, oberhalb pH 4 steigt sie sehr steil an.Die beobachteten Quellwerte bei pH 8 lagen im Vergleich zu denen anderer

in diesem Arbeitskreis dargestellten Harze, bei denen die Anzahl der basischen Gruppen gleich der Anzahl saurer Gruppen war, wesentlich höher, während sie in niederen pH-Bereichen miteinander vergleichbar waren. Das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Copolymerisat enthält einen Carboxylgruppenüberschuß, womit die besonders hohe Quellung über pH 6 erklärt werden könnte.

Das Volumen dieses Harzes in der Cu^{2+}-komplexierten Form bei pH 6 (s. Tab. 7, Seite 32) ist um ca. 120 % größer als das Volumen in der Zwitterionenform, was ebenfalls auf die Dissoziation der überschüssigen Carboxylgruppe in diesem pH-Bereich zurückzuführen ist. Die hohe mechanische Stabilität, die gute Fähigkeit zur Regenerierung und die schnellen Austauschgeschwindigkeiten des in dieser Arbeit dargestellten Ionenaustauscher-Harzes lassen es für säulenchromatographische Untersuchungen anwendbar erscheinen. Aus vergleichenden Betrachtungen mit anderen Polyaminocarbonsäure-Harzen geht jedoch hervor, daß der Einbau von Cyclohexanringen in das Harzgerüst keinen Einfluß auf die Metallionenaufnahmefähigkeiten ausübt.

3. Reaktion von 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester und Aziridin :

Durch Umsetzung von 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester mit Aziridin wurde ein Produkt erhalten, dem auf Grund mikroanalytischer Ergebnisse und der dampfdruck-osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung zunächst die Struktur 2.5-Bis-aziridino-adipinsäure-diäthylester zugeschrieben werden konnte. Polymerisationsversuche sowie eine Titration dieser Aziridinverbindung ergaben jedoch, daß nur eine intakte Aziridingruppe im Molekül vorliegt. Die zweifache Bromsubstitution durch Aziridin konnte also nicht wie erwartet abgelaufen sein. Nachträgliche inter- oder intramolekulare Piperazinringbildung am Reaktionsprodukt wurden ausgeschlossen, da die daraus resultierenden erhöhten Molekulargewichte nicht beobachtet wurden. Spaltungsreaktionen der Adipinsäureverbindung während der Umsetzung mit Aziridin traten ebenfalls mit Sicherheit nicht auf, da keine entsprechenden Spaltprodukte gefunden wurden.

Durch Synthese des andere Eigenschaften besitzenden ß.ß'-Bis-aziridino-adipinsäure-diäthylesters aus Muconsäure-diäthylester und Aziridin konnte zudem bewiesen werden, daß Muconsäure-diäthylester als Zwischenprodukt aus dem 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester durch zweifache HBr-Abspaltung in Gegenwart von Aziridin nicht entsteht.

NMR-spektroskopische Spin-Entkopplungsversuche wiesen darauf hin, daß das Reaktionsprodukt aus 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester und Aziridin Pyrrolidinstruktur besitzen muß. Eine vollständige Deutung des NMR-Spektrums war möglich, wenn man annahm, daß es sich speziell um N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester handelt. Die Richtigkeit dieser Deutung wurde durch Vergleiche mit den NMR-Spektren von strukturähnlichen Verbindungen gestützt. Zum Beweis schien es notwendig folgende neue Verbindungen darzustellen :

1) N-Methyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester
2) N-(ß-Amino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester
3) N-(ß-Dimethylamino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester
4) N-(γ-Aziridino-propyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester
5) N-(ß-Aziridino-äthyl)-phthalimid

Es gelang die Verbindungen 1, 3 und 5 zu synthetisieren, von denen besonders Verbindung 3 zu NMR-spektroskopischen Vergleichszwecken geeignet war. Die Verbindung 5 dimerisierte spontan zum N.N'-Bis-[ß-(phthaloylamino)-äthyl]-piperazin. Die Darstellung von Verbindung 2 gelang nicht, stattdessen entstand als ebenfalls neue Verbindung 1.2-Bis-[2.5-diäthoxycarbonyl-pyrrolidinyl-(1)]-äthan, dessen NMR-Spektrum aber gut zu Vergleichszwecken verwendet werden konnte.

Die Substanz 4 wurde aus N-Allyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester durch Anlagerung von Aziridin dargestellt. Ihre quantitative Abtrennung vom Ausgangsprodukt konnte jedoch nicht erreicht werden.

Der chemische Beweis der Struktur von N-(ß-Aziridino-äthyl)-

pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester sollte durch Synthese dieser Substanz auf folgenden Wegen versucht werden :

1) Durch Reaktion von 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester mit N-(ß-Amino-äthyl)-aziridin (dimerisiertes Aziridin).

Diese Synthesemöglichkeit blieb erfolglos, es konnten nur polymere Produkte isoliert werden.

2) Durch Anlagerung von Aziridin an N-Vinyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester.

N-Vinyl-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester wurde als neue Verbindung im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellt. Die Anlagerung von Aziridin gelang jedoch nicht. Auch N-Vinyl-pyrrolidinon setzte sich nicht mit Aziridin um.

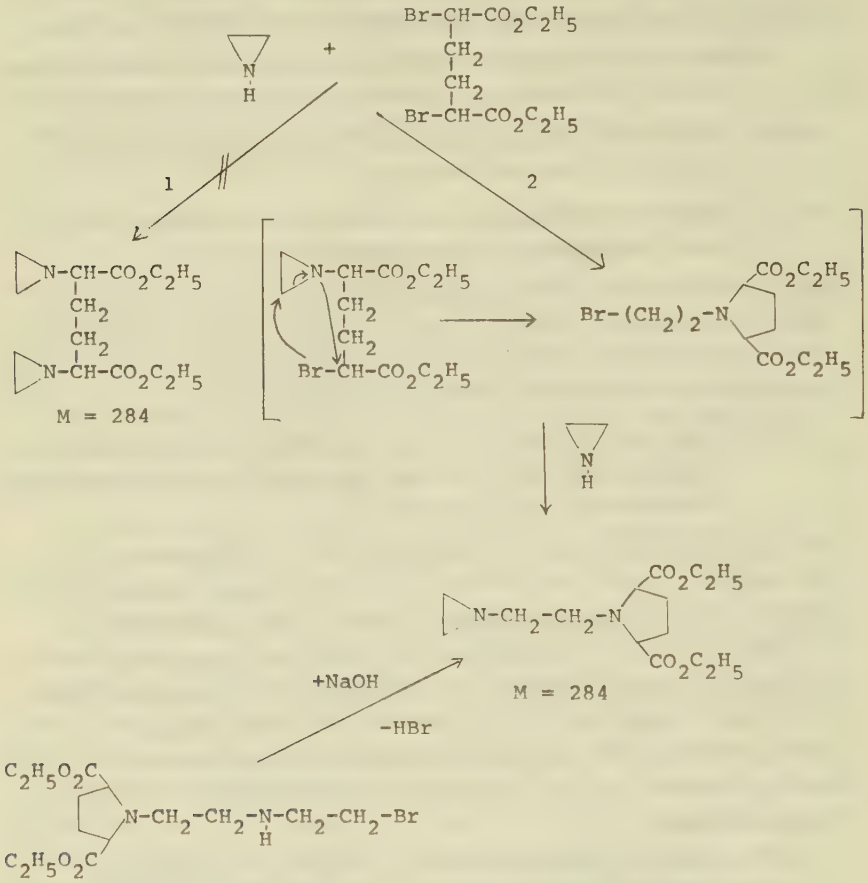
3) Durch Darstellung von N-(ß-Brom-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester und anschließende Substitutionsreaktion mit Aziridin.

Die Synthese der Ausgangsverbindung aus 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester und ß-Bromäthyl-amin gelang nicht.Es entstanden stets polymere Produkte. Auch durch Umsetzung von ß-Bromäthyl-amin - Hydrobromid mit dem genannten Adipinsäurederivat und anschließende Behandlung des Reaktionsgemisches mit Alkali konnte der N-(ß-Brom-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester nicht erhalten werden. Es bestand Grund zu der Annahme, daß sich hierbei Spiroverbindungen gebildet haben könnten.

4) Durch Aziridinringbildung an N-[ß-(ß'-Bromäthyl)-amino-äthyl]-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester bei Behandlung mit Alkali.

Die gewünschte Ausgangssubstanz entstand durch Reaktion von 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester mit N-(ß-Brom-äthyl)-äthylendiamin - Dihydrobromid in Dimethylformamid als Lösungsmittel, wobei Triäthylamin als Säureakzeptor diente. Die anschließende Behandlung mit Alkali führte zu einer Aziridinringbildung am Molekül, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen bewiesen. Es konnte nur der N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester entstanden sein. Dieses Endprodukt war identisch mit dem Reaktionsprodukt aus 2.5-Di-

-brom-adipinsäure-diäthylester und Aziridin.



Durch die Synthese von N-(ß-Aziridino-äthyl)-pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure-diäthylester auf einem anderen Wege konnte somit eindeutig bewiesen werden, daß die Reaktion zwischen 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester und Aziridin nach dem Reaktionsweg 2 verläuft und daß die Substitutionsreaktion 1 nicht stattfindet.

Die Substitutionsreaktion 1 erfolgt jedoch, wenn Aziridin mit 2.5-Dichlor-adipinsäure-diäthylester umgesetzt wird. Es gelang mit großer Wahrscheinlichkeit den 2.5-Bis-aziridino-adipinsäure-diäthylester darzustellen, der gute Vernetzereigenschaften zeigt. Auch der 2-Aziridino-

-adipinsäure-diäthylester wurde in diesem Zusammenhang durch Umsetzung von Aziridin mit 2-Chlor-adipinsäure-diäthylester in Äthylalkohol als Lösungsmittel und in Gegenwart von K_2CO_3 als Säureakzeptor erhalten.

Um zu untersuchen, ob höhere Homologe des 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylesters die gleiche Anomalie mit Aziridin zeigen, wurden 2.6-Dibrom-pimelinsäure-diäthylester und 2.7-Dibrom-korksäure-diäthylester mit Aziridin umgesetzt. In beiden Fällen konnten die Bis-aziridino-Verbindungen, der 2.6-Bis-aziridino-pimelin- und der 2.7-Bis-aziridino-korksäure-diäthylester, in guten Ausbeuten isoliert werden.

Daraus konnte gefolgert werden, daß nur der 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester nach dem Reaktionsweg 2 mit Aziridin reagiert.

E. VERZEICHNIS DER LITERATURSTELLEN

1) J.KENNEDY, R.V.DAVIES, Chem. and Ind. 1956, 378
2) J.KENNEDY, G.E.FICKEN, J.appl.Chem. 8, 456 (1958)
3) G.MANECKE, H.HELLER, Makromolekulare Chem. 55, 51 (1962)
4) G.MANECKE, H.HELLER, Makromolekulare Chem. 59,106 (1963)
5) G.MANECKE, A.GROHMANN, Makromolekulare Chem. 82,146 (1965)
6) I.BOCK, Dissertation, Technische Universität Berlin 1962
7) R.HERING, Z.Chem. 5, 402 (1965)
8) H.LOEWENSCHUSS, G.SCHMUCKLER, Talanta London 11,1399 (1964)
9) H.P.GREGOR, M.TAIFER, L.CITAREL, E.I.BECKER, Ind.Engng. Chem. 44, 2834 (1952)
10) E.BLASIUS, G.OLBRICH, Z.analyt.Chem. 151, 81 (1956)
11) Dept.Sci.Ind.Res., Chemistry Research 1953 (H.M.Stationary Office, London, 1954) s. 45
12) A.P. 2,980,607 (1961); Erf.: R.A.MOCK, R.C.CALKINS, C.A.MARSHALL (Dow Chem.Co.). C.A. 55, 17953 (1961)
13) G.SCHWARZENBACH, Die komplexometr. Titration. Die chem. Analyse, Bd. 45 (F.Enke, Stuttgart 1955)
14) J.H.GRIMES, A.J.HUGGARD, S.P.WILFORD, J.inorg.nuclear Chem. 25, 1225 (1963)
15) J.R.PARRISH, Chem.and Ind.1955, 386
16) J.R.MILLAR, Chem.and Ind. 1957, 606
17) L.WOLF, R.HERING, Chem.Techn. 10, 661 (1958)
18) E.JENKEL, H.v.LILLIN, Kolloid-Z. 146, 159 (1956)
E.JENKEL, H.JAKOBS, Chem.Techn. 10, 464 (1958)
19) M.OKAWARA, Y.KOMEDA, E.IMOTO, Chem.High Polymers Japan 17, 30 (1960); C.A. 55, 11905 (1961)
20) E.P. 767,821 (1957(; Erf.: D.K.HALE, S.L.S.THOMAS, K.W. PEPPER (Nat.Res.Develop.Corp.); C.A. 51, 10793 (1957)
21) R.HERING, Vortr. Ionenaustauscher, Symposium in Balatonszeplak 1963, S. 147
22) G.SCHWARZENBACH, Anal.Chem. 32, 6-9 (1960)
23) A.E.MARTELL, M.CALVIN, Chemistry of the Metal Chelate Compounds (Prentice Hall, Inc. New York, 1952) S. 10, 137, 184, 514 ff.
24) G.MANECKE, H.-P.AURICH, P.GERGS, Chem.Ber. 99, 2444 (1966)
25) H.LANGISCH, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1967

26) P.GERGS, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1966
27) H.-P.AURICH, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1965
28) S.GABRIEL, R.STELZNER, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 2936 (1895)
29) DBP. 865 596 (1944); Erf.: R.SCHMECK, F.BAEHREN (Farbw. Bayer); C. 1953, 7923
30) DBP. 870 855 (1940); Erf.: H.BESTIAN (Farbw. Hoechst); C. 1954, 4041
31) H.BESTIAN, Liebigs Ann.Chem. 566, 210 (1950)
32) DBP. 735 008 (1944); Erf.: H.BESTIAN (Farbw. Hoechst); C.A. 38, 12514 (1944)
33) H.M.KISSMANN, D.S.TARBELL, J.Amer.chem.Soc.74, 4317 (1952)
34) S.PETERSEN, W.GAUSS, E.URBSCHAT, Angew.Chem. 67, 217 (1955)
35) DBP. 830 048 (1949); Erf.: H.BESTIAN (Farbw. Hoechst) Chem. Zentr. 7256 (1952)
36) W.J.RABOURN, W.C.HOWARD, J.org.Chemistry 27, 1039 (1962)
37) E.P. 866 544 (1960); Standard Oil Company
38) R.K.RAZDAN, Chem.Communications 1969, 770
39) T.YOSHIDA, K.NAITO, Kogyo Kagaku Zasshi 55, 455 (1952)
40) M.SWARC, M.LEVY, R.MILKOVICH, J.Amer.chem.Soc. 78, 2656 (1956)
41) T.MUROI, S.MORIMOTO, S.ONISHI, A.YAMAUCHI, J.Soc.Textile Cellulose Ind., Japan 15, 833 (1959)
42) W.G.BARB, J.chem.Soc.[London] 1955, 2564, 2577
43) G.D.JONES, A.LANGSJOEN, M.M.C.NEUMANN, J.ZOMLEFER, J.Org.Chem. 9, 125, 484 (1944)
44) H.P.GREGOR, D.H.GOLD, G.K.HOESCHELE, J.Amer.chem.Soc. 77, 4743 (1955)
45) E.HEYMAN, J.O'DONNEL, J.Colloid Sci. 4, 395 (1949)
46) R.HÜTTEL, K.G.LÖSCH, Fette, Seifen,Anstrichmittel 66, 803 (1964)
47) P.J.ELVING, J.M.MARKOWITZ, I.ROSENTHAL, Anal.Chem. 28, 1179 (1956)
48) S.CHABEREK, A.E.MARTELL, Organic Sequestering Agents (John Wiley and Sons, Inc. New York, 1959) S. 159
49) C.SCHLITT, Anal.Chem. 35, 1063 (1963)
50) J.S.FRUTON, Heterocyclic Compounds Vol. 1 (Wiley, 1950) S. 70
51) W.KERN, E.BRENNEISEN, J.prakt.Chem. 159, 193 (1941)
52) H.L.SPELL, Anal.Chem. 41, 902 (1969)

53) J.v.BRAUN, W.LEISTNER, W.MÜNCH, Ber.dtsch.chem.Ges. 59 B, 1950 (1926)
54) R.C.FUSON, W.COLE, J.Amer.chem.Soc. 60, 1237 (1938)
55) H.STAUDINGER, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 526 (1911)
56) H.FREMERY, Angew.Chem. 22, 1024 (1966)
57) P.C.GUHA, D.K.SANKHARAN, Ber.dtsch.chem.Ges. 70, 2120 (1937)
58) F.WILLE, K.DIRR, E.HEITZNER, W.J.SCHEIDMEIR, Liebigs Ann.Chem. 608, 22 (1957)
59) G.SALOMON, Helv.chim.Acta 16, 1361 (1933); ibid 17, 851 (1934)
60) J.A.POPLE, W.G.SCHNEIDER, H.J.BERNSTEIN, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance (New York, Toronto, London: McGraw-Hill Comp., 1959) S.385
61) J.v.BRAUN, J.SEEMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 1841 (1923)
62) O.L.SALERNI, R.N.CLARK, J.Medicin.Chem. 9, 778 (1966)
63) S.F.THAMES, L.H.EDWARDS, J.Chem.Soc. (C) 1968, 2340
64) J.OKADA, N.ITOH, R.SUDO, Bull.chem.Soc.Japan 42 , 547 (1969)
65) J.R.SOWA, C.C.PRICE, J.Org.Chem. 34, 474 (1969).
66) G.MANECKE, K.STOCKHAUSEN, P.GERGS, Makromolekulare Chem. 128, 229 (1969)
67) H.BESTIAN in : Methoden der Org. Chemie (HOUBEN-WEYL) Hrsg.: E.MÜLLER (G.Thieme, Stuttgart, 4.Aufl. 1958) Bd. XI/2, S.223 ff.
68) G.CIGNARELLA, J.Org.Chem. 26, 1500 (1961)
69) J.G.FARBENIND. A.G. Brit.pat. 468,387; C.A. 31, 8545 (1937)
70) G.H.COLEMANN, G.M.MULLIN, E.PICKERING, J.Amer.chem.Soc. 50, 2739 (1928)
71) S.GABRIEL, Ber.dtsch.chem.Ges. 50, 826 (1917)
72) S.GABRIEL, Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 1049 (1888)
73) W.YOUNG, H.POKRAS, J.Org.Chem. 7, 233 (1942)
74) B.HANSEN, Acta chem.Scand. 16, 1945 (1962)
75) H.W.HEINE, B.L.KAPUR, C.S.MITCH, J.Amer.chem.Soc. 76, 1173 (1954)
76) L.J.KITTCHEN, C.B.POLLARD, J.Org.Chem. 8, 342 (1943)
77) F.CORTESE, Organic Synt., Coll.Vol. II, 91-93 (12.Aufl. 1966)

78) H.W.HEINE, J.Amer.chem.Soc. 85, 2743 (1963)
79) R.ROSSET, Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques du Commissariat à l'Energie Atomique 85, (Juli-August 1964)
80) R.HERING, Z.Chem. 3, 30, 69, 108, 153, 233 (1963)
81) S.MOORE, W.H.STEIN, J.biol.Chemistry 176, 367 (1948)
82) A.v.BAEYER, Liebigs Ann.Chem. 269, 189 (1892)
83) N.NAZEROV, A.A.AKREM, Zh.Khim. 25, 1345 (1955)
84) G.MANECKE, P.GERGS, unveröffentlicht
85) R.A.TURNER, J.Amer.chem.Soc. 68, 1607 (1946)
86) W.TREIBS, O.HOLBE, Chem.Ber. 85, 611 (1952)
87) R.WILLSTÄTTER, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 665 (1895)

L E B E N S L A U F

Am 3. April 1937 wurde ich, Hans-Alfred Langisch, als Sohn des Textil-Ingenieurs Alfred Langisch und seiner Ehefrau Margarete, geb. Schöler, in Bad Blankenburg/Thür. geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Lodz von 1943 - 1945 und in Bad Blankenburg bis 1951 besuchte ich die Oberschule in Rudolstadt/Thür., wo ich 1955 die Reifeprüfung ablegte.

Im SS 1956 wurde ich an der Friedrich-Schiller-Universität Jena mit dem Hauptfach "Chemie" immatrikuliert. Nach meinem Wohnsitzwechsel 1958 in die Bundesrepublik setzte ich ab 1959 mein Chemiestudium an der Freien Universität Berlin fort und bestand im Sommer 1962 die Diplom-Vorprüfung. Im Wintersemester 1966 legte ich nach einem 2-semestrigen Praktikumsaufenthalt in Pittsburgh/USA meine mündliche Diplomprüfung ab und begann unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke mit meiner Diplomarbeit "Über einige neue Äthylenimino-Verbindungen", die ich im Februar 1967 beendete. Im Mai 1967 nahm ich die Arbeit an der vorliegenden Dissertation auf.

Druck: Dissertationsdruckstelle, 1 Berlin 33, Garystr. 45